

國立交通大學環境工程研究所

碩士論文

以 TFT-LCD 廢粉末廢棄物資源化

合成中孔洞材料及其二氣體捕獲之研究

Study of mesoporous silica material synthesized by
TFT-LCD Waste Powder and the application for
 CO_2 capture

1896

研 究 生：李佳錡

指 導 教 授：白 瞳 紐 教 授

民 國 一 百 年 六 月

摘要

中孔洞二氧化矽 SBA-15 材料因其高孔徑大小、高壁厚，相較於 M41S 家族具有更好的熱穩定性。此類中孔洞材料由於合成時所使用之三嵌式界面活性劑 P123 為中性，相對於合成 M41S 所使用之陽離子型界面活性劑(CTAB)不僅在價格上較便宜外，在環境汙染程度上也相對較低。而光電廠之 CVD 製程會產生大量含矽之廢棄粉末，因此可進行資源再利用製程中孔洞材料。本研究的重心即為嘗試將此含矽之光電廢棄粉末，以低溫萃取出之上澄液矽源，在常溫下合成類似於 SBA-15 結構之中孔洞氧化矽材，並於後續進行二氧化碳吸附測試。結果發現以 SiO_2 : 0.02 P123: 263 H_2O : 16.2 NaOH : 2.22 H_2SO_4 可合成得到較佳之中孔洞材料 WP-Nano-0.02，其比表面積為 $661\text{cm}^2/\text{g}$ 、孔洞大小為 9.1 nm 及孔洞體積為 $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ ，而由氮氣吸脫附曲線及 TEM 之鑑定，更確認其為中孔洞吸附材；而於二氧化碳測試後，其吸附量可達 80 mg/g 之飽和吸附量，較以商用矽源製得之 SBA-15 及 MCM-41 之吸附量還高。在價錢成本估算部分中，使用廢棄物粉末合成 WP-Nano-0.02 可相較於使用化學品合成 SBA-15-0.02 節省約 40 % 的價錢，更為使用化學品合成 MCM-41 之四分之一的價錢。因此，綜合成本考量和後端二氧化碳應用，使用此材料在未來二氧化碳捕獲的應用上具有前瞻性。

關鍵字：二氧化碳捕獲、SBA-15、廢棄物回收、中孔洞材料

Abstract

The TFT-LCD photonic factory in Taiwan produces around 140,000 tones solid waste per year. It not only induces the treatment cost but also pollutes the environment. Therefore this study intends to recover the silica material from the TFT-LCD waste powder and use it for the manufacture of valuable nano-porous materials. The result show that by extraction with the NaOH solution, the TFT-LCD waste powder can be recovered and produces both silicate precursors for making nano-porous material and near purified NaF resource material. When using the waste powder derived silicate precursor solution and the non-ionic environment friendly surfactant of P123, the SBA-15 nano-porous material can be successfully made. It is demonstrated that the physical property of waste powder derived nano-porous material(WP-Nano) shows surface area of 500~700 cm²/g、pore size of a few nanometer and pore volume of around 1.0~1.5 cm³/g. The CO₂ adsorption performance of WP-Nano is 80 mg/g which is better than SBA-15 using chemical silica as precursor. The cost analysis shows that the synthesized material of WP-Nano is about half the price of SBA-15 and quarter of the MCM-41 made from commercial silica precursors.

Key words: CO₂ adsorption capture、SBA-15、waste recycle、mesoporous material

致謝

兩年的時間很快就過去了，這段修業期間，感謝白曛綾 老師在研究上以及生活上的指導，很謝謝老師，在研究的路上帶領著剛進研究所的我，從基本的文獻整理，邏輯思考，到達研究成果的產出，很開心、也很放心這兩年內有老師參予我的學業生活。實驗的過程當中，也很感謝實驗室的同學、學弟妹、學長姐和助理 詩婉，希望將來的大家也能平安順遂。也很感謝教導我實驗的工研院學長們，以及成大的同學們和林弘萍 老師，謝謝你們在實驗遇到瓶頸時給予的協助以及幫忙。還有一路陪伴我的朋友們，李宗霖 老師、林 神父、蘇呆、芝穎、承潔，還有惠娟姐，謝謝你們真心的陪伴。

最後，感謝我摯愛的家人們，爸爸、媽媽、妹妹，一路上有你們的陪伴讓我最終能堅持完成我的學業，我愛你們，謝謝你們。希望在未來的日子當中，我能以自己所學貢獻於你們以及這個社會，謝謝。

1896

目錄

摘要.....	I
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
第一章 前言	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的.....	2
第二章 文獻回顧	4
2.1 孔洞性材料之簡介	4
2.2 界面活性劑簡介	4
2.2.1 界面活性劑之分類及特性.....	5
2.2.2 微胞形成	6
2.3 中孔洞分子篩 SBA-n 之簡介.....	7
2.4 中孔洞材 SBA-15 之合成機制與方法.....	10
2.5 中孔洞材料吸附原理.....	12
2.6 中孔洞材料吸附捕獲二氧化碳之研究.....	13
2.7 材料結構對二氧化碳吸附效能之影響.....	17
2.8 廢棄物資源化之多孔性吸附材	18
2.8.1 廢棄物製造微孔洞材料	18
2.8.2 廢棄物製造中孔洞材料	18
2.8.3 TFT-LCD 薄膜製程 CVD 蝕刻粉末廢棄物	21
2.8.4 以廢棄物製造孔洞材料及其二氧化碳捕捉之相關研究	22
第三章 實驗方法與步驟	23
3.1 研究流程	23
3.2 實驗藥品、材料及儀器設備	25
3.3 實驗方法	26

3.3.1 SBA-15 製備	26
3.3.2 WP-Nano 製備.....	28
3.3.3 SBA-15-EM 分子篩合成.....	31
3.3.4 Si-MCM-41 分子篩合成.....	32
3.3.5 SBA-15-Tai 分子篩合成.....	32
3.3.6 SBA-15-Lin 分子篩合成.....	33
3.4 廢棄粉末之特性分析.....	34
3.5 材料之表面特性分析	34
3.5.1 高解析度比表面積分析儀(Specific Surface area analysis) ...	34
3.5.2 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy, TEM)	35
3.6 中孔洞材料之 CO ₂ 吸附應用測試分析	37
3.6.1 胺基(TEPA)嫁接中孔顆粒合成	37
3.6.2 二氣化碳吸附測試.....	37
第四章 結果與討論	39
4.1 粉末特性分析	39
4.2 上澄萃取液之含氟量和沉積物元素分析	45
4.3 不同 SBA-15 製備方法.....	47
4.4 中孔洞材料特性比較	51
4.4.1 不同 P123/Si 莫耳比例對中孔洞顆粒之影響	51
4.4.2 SBA-15-0.02 及 WP-Nano-0.02 之表面特性比較.....	55
4.5 胺基化中孔洞顆粒：CO ₂ 吸附量測試比較	62
4.6 中孔洞材料均勻孔徑強度對二氣化碳吸附之影響	65
4.7 成本效益分析表	68
第五章 結論與建議	73
5.1 結論	73
5.2 建議	75
第六章 參考文獻	77

表 目 錄

表 2-1 孔洞大小分類.....	4
表 2-2 中孔洞 SBA-n 及 MCM-41 物化特性比較表	9
表 2-3 中孔洞材料吸附材吸附 CO ₂ 之相關研究彙整.....	16
表 2-4 使用含矽廢棄物合成中孔洞材料物化特性比較表 .	20
表 3-1 CO ₂ 管柱實驗相關操作參數	38
表 4-1 TFT-LCD 廢棄粉末之 ICP 含矽比例測定	44
表 4-2 萃取液之沉積物 SEM-EDS 分析.....	46
表 4-3 氨基嫁接中孔洞材料量.....	49
表 4-4 不同 SBA-15 製備方法之中孔洞材料結構.....	49
表 4-5 中不同 P123/Si 孔洞顆粒之比表面積、孔洞體積和孔 洞大小	53
表 4-6 不同矽源合成中孔洞顆粒之比表面積、孔洞體積和孔 洞大小	59
表 4-7 不同 P123/Si 之中孔洞材料結構.....	64
表 4-8 MCM-41、SBA-15-1in 和 WP-Nano-0.02 之孔洞結構與 二氧化碳吸附量	67
表 4-9 試藥級成本效益分析表	70
表 4-10 工業級成本效益分析表	71
表 4-11 藥品單價表.....	72

1896

圖 目 錄

圖 2.1 界面活性劑分子結構示意圖.....	5
圖 2.2 界面活性劑聚集體之結構【18】.....	6
圖 2.3 不同合成 pH 環境下之矽源與雙性區塊共聚合物之作 用力【29】	8
圖 2.4 二維六角柱狀堆積.....	11
圖 2.5 SBA-15(A)ECT (mesoporous silica) 塊狀圖及(B)TEM 六角規則孔洞圖【15】	11
圖 3-1 研究流程圖	24
圖 3-2 SBA-15 製備流程圖【65】	27
圖 3-3 由光電廢棄物粉末進行矽源萃取之步驟(低溫萃取法)	29
圖 3-4 以光電廢棄物粉末萃取液製備 WP-Nano 中孔洞材料之 製備流程	30
圖 3-5 CO ₂ 管柱測試系統	38
圖 4-1 TFT-CVD 廢棄粉末之傅立葉轉換紅外線穿透光譜..	41
圖 4-2 光電廢棄粉末之 SEM 之外觀圖	42
圖 4-3 TFT-CVD 廢棄粉末之元素組成 EDS 分析	43
圖 4-4 TGA 光電廢棄粉末含矽量測試	44
圖 4-5 萃取液之沉積物 SEM-EDS 分析	46
圖 4-6 不同 SBA-15 製備方法之中孔洞氮氣吸脫附曲線圖	50
圖 4-7 不同 P123/Si 比例合成中孔洞顆粒對氮氣吸附之等溫 吸脫附曲線圖	53
圖 4-8 不同 P123/Si 比例合成之中孔洞顆粒(WP-Nano)孔徑分 佈圖	54
圖 4-9 (a)SBA-15-0.02 和(b)WP-Nano-0.02 之 SEM 表面外觀 相片	57
圖 4-10 化學矽源和廢棄物萃取矽源合成之中孔洞顆粒對氮 氣吸附之等溫吸脫附曲線圖	58
圖 4-11 不同矽源合成之中孔洞顆粒(WP-Nano 和 SBA-15)孔徑 分佈圖	59
圖 4-12 分子篩之 X 射線粉體繞射分析圖譜.....	60
圖 4-13 含矽純化學品以及廢棄粉末為矽源之中孔洞材料 TEM 相片	61
(a) SBA-15-0.02 (b) WP-Nano-0.02	61

圖 4-14 不同 P123/Si 中孔洞顆粒材吸附二氧化碳之比較.	64
圖 4-15 MCM-41 、 SBA-15-1in 和 WP-Nano-0.02 之孔徑分佈圖	67
圖 4-16 相對中孔洞吸附材價錢成本.....	72



第一章 前言

1.1 研究背景

隨著全球資源消耗快速，能源議題將會越顯重要。台灣為一科技之島，在製程過程當中常會產生大量之廢棄物。根據經濟部工業局工業廢棄物清除處理與資源化輔導計畫調查得知，台灣光電廠 TFT-LCD 製造業於 96 年度廢棄物總產量可達 140280 公噸，而就單一個工廠之二氧化矽廢棄物之每年產量就可達到 180 公噸以上。光電廠 TFT-LCD 製程之薄膜步驟中，使用了 NF_3 、 NH_3 、 SiH_4 進行 CVD 反應，過程中產生大量之廢棄粉末，此類型之廢棄物質輕，需額外花費較多之成本委託廠商進行後續廢棄物處理。

而另一項備受矚目之議題為溫室氣體造成之氣候變遷，根據統計，溫室氣體主要包括二氧化碳、甲烷、氧化亞氮、氟氯碳化物、全氟碳化物及六氟化硫，其中又以二氧化碳對溫室效應之整體貢獻最大【1】。儘管隨著京都議定書正式生效，二氧化碳捕獲及封存技術 2005 年被聯合國之 IPCC 組織評估為可行之方式之一，而由文獻資料中【2-5】顯示，吸收、吸附與薄膜三大類型捕獲技術為目前常用之捕獲方法，其中最為成熟之醇胺吸收技術也仍有成本與耗能均高之缺點，因此二氧化碳吸附與薄膜技術之研究，其應用之效益可能日益增大。而文獻當中，最常用來作為吸附材之中孔洞材料以 M41S 和 SBA-n【6】家族為主，但因其合成 M41S 材料需用及烷基類界面活性劑，此類界面活性劑價格昂貴又會對環境造成負面影響。

綜觀以上兩項重大議題及經濟成本考量，在未來新材料之開發上，若能以廢棄物資源化為宗旨，使用便宜且對環境友善之非離子型

界面活性劑來進行中孔洞氧化矽材之合成，並以光電廢棄物純化獲得之矽酸鹽前驅物合成中孔洞材料，以減少廢棄物之處理問題；同時，將合成之中孔洞材料進行二氧化碳氣體吸附，以增加其附加價值。

目前文獻上所使用之含矽源廢棄物僅涵蓋火力發電廠底灰【7】、火力發電廠飛灰【8-10】、稻殼穀灰【11-14】製備 MCM-41、MCM-48、SBA-15 及 SBA-16 中孔洞二氧化矽材料；然而卻尚未見以光電廠廢棄粉末搭配低溫萃取出來之矽源作為類 SBA-15 中孔洞材料之合成方法來製備中孔洞二氧化矽。因此本研究將首度嘗試以萃取得之無機矽酸鈉取代傳統商用矽源作為氧化矽源前驅物，藉此探討此使用光電廠廢棄二氧化矽粉末，經過低溫萃取之後，將萃取後所得之高純度氧化矽源上澄液進行後續之中孔洞材料合成之可行性。

1.2 研究目的

本研究主要之目的為使用 TFT-LCD 光電廠之 CVD 製程產生之二氧化矽廢棄粉末作為中孔洞氧化矽之矽源，目標為合出具有資源再利用價值及便宜之中孔洞材料。本研究相對於大多文獻使用化學性矽源製造奈米級中孔洞材料，使用光電廠廢棄二氧化矽粉末，經過低溫萃取之後，將萃取後所得之高純度矽源上澄液進行後續之中孔洞材料合成。合成過程中，加入 6M 氢氧化鈉鹼性溶液加速縮合速度【15】，並減少縮合反應時間，預期可減少化學材料和製程之時間，如此在本研究所製得之中孔洞材料即可進行大量製造，降低成本，並應用於後續 CO₂ 溫室氣體之吸附。本研究主要研究目的如下：

1. 以光電廢棄物二氧化矽廢棄粉末萃取為矽酸鈉前驅物，並選取以可合成高比表面積、大孔洞體積和大孔洞尺寸之類 SBA-15 中孔洞

合成方法進行材料合成，希望能以較佳之中孔洞載體中進行氨基嫁接改質；並藉由調整矽源及界面活性劑之莫耳比例，進行類 SBA-15 中孔洞材料合成，探討不同比例相同製程之中孔洞材比表面積及其材料結構特性變化。

2. 針對均勻孔洞之不同 P123/Si 之類 SBA-15 中孔洞材料進行氨基改質嫁接，並進行 CO_2 氣體捕捉，探討並分析孔洞均勻性大小對二氧化碳吸附能力之影響程度。

3. 以光電廠廢棄物純化之矽酸鈉前驅物，分別合成不同參數(矽源和界面活性劑比)比例之中孔洞材料，進行 CO_2 氣體捕捉效益及成本效益之分析。



第二章 文獻回顧

2.1 孔洞性材料之簡介

根據 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 之定義，多孔洞材料可依照孔洞大小的不同概念分為三類：(1)微孔洞 (microporous) 材料、(2) 中孔洞 (mesoporous) 材料、(3) 巨孔洞 (macroporous) 材料。早期所使用的沸石大都屬於微孔洞範圍，其常應用在工業上石油異構化、裂解等與小分子的催化方面，所以比較不會受到孔洞尺寸之限制。然而隨著科技發展，分子篩的應用也隨之開始轉到重油裂解、大分子催化以及許多化學用途上，由於孔徑尺寸的限制，使得微孔洞分子篩在大分子催化上相較下比較不容易。

根據 IUPAC 將多孔性材料按孔洞直徑大小分類成三類，如表 2-1【16】所示：

表 2-1、孔洞大小分類

定義	孔徑範圍
微孔洞(microporous)	<2 nm
中孔洞(mesoporous)	2~50 nm
巨孔洞(macroporous)	>50 nm

2.2 界面活性劑簡介

界面活性劑 (surfactant) 是一種兩性分子，其分子結構由疏水端 (hydrophobic) 長鏈和親水端 (hydrophilic) 頭端基兩部分所組成：(1) 疏水端長鏈端是由一條或是數條之碳氫長鏈或是疏水性高分子所構成，這些碳氫尾鏈或是高分子會以直鏈或是含支鏈之形式呈現；(2) 親水端頭基通常是具有極性或是離子性之原子團。圖 2.1 為界面活性劑分子結

構示意圖：

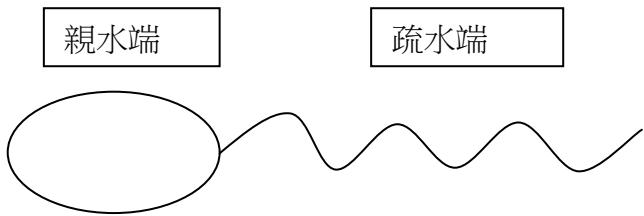


圖 2.1 界面活性劑分子結構示意圖

2.2.1 界面活性劑之分類及特性

界面活性劑的種類繁多，疏水端尾鏈大多只是由單純的碳氫鍵組成，因此依照其親水端頭基的性質可分為下列四種【17】：

(1) 陽離子型界面活性劑：

此類的界面活性劑在水中會解離成親水端帶正電荷的陽離子，中孔洞 MCM-41 所使用之四級胺鹽模板如 $[CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3]^+Br^-$ 即是屬於陽離子界面活性劑。

(2) 陰離子型界面活性劑：

此類的界面活性劑則和陽離子界面活性劑的性質相反，其在水中會解離成親水端帶負電的陰離子，如十二烷礦酸鈉 (SDS, $CH_3(CH_2)_{11}SO_3^-Na^+$) 即為此類型的界面活性劑。

(3) 兩性離子型界面活性劑：

此類型的界面活性劑特性兼具陰離子和陽離子型界面活性劑的特性，通常在疏水端有銨基，而在親水端的部分則為帶負電荷的原子團。

(4) 非離子型界面活性劑：

此類界面活性劑在水中不解離，而是以結構中的極性官能基，如羥基(-OH)、醚基(-O-)、亞胺基(-NH-)等，與水分子形成氫鍵，具有良好的水溶性和生物分解性，且相對於陽離子型界面活性劑毒性較小。

2.2.2 微胞形成

於 1980 年左右 Mitchell 和 Ninham 等人【18】以分子堆積模型建立一套微胞型狀之理論。基本構想為假設組成微胞界面活性劑分子疏水部分所佔體積為 V ，所形成微胞內之碳氫尾鏈長度 l ，頭端親水基有效面積是 a ，並且定義界面活性劑之堆積參數(surfactant packing Parameter) $g = V/al$ ，再以微胞半徑之條件與堆積幾何形狀，得到圖 2.2 【18】之結果。

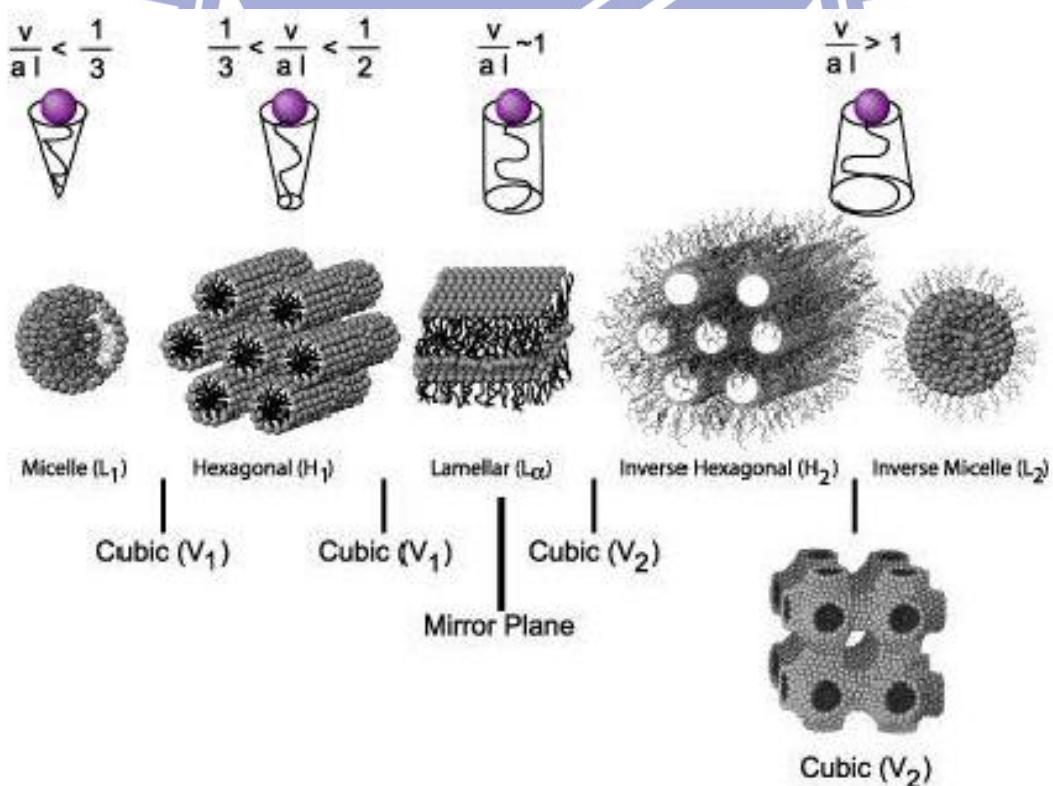


圖 2.2 界面活性劑聚集體之結構【18】

2.3 中孔洞分子篩 SBA-n 之簡介

Stucky 等人在 1998 年發表新穎之中孔洞材料，此材料合成方法為利用三嵌式共聚高分子聚合物 $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$ poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) 中性界面活性劑為模板，在 pH=2 之酸性情況下合成一高度規則排列之中孔洞材料 SBA-n 【19】。SBA-n 系列材料依照其界面活性劑之不同，分為非離子型和陽離子型兩種，前者其合成反應為界面活性劑和矽酸鈉之反應作用為硫酸之 H^+ 會和區塊高分子聚合物 S_0 結合形成氫鍵，而當反應環境處於酸性 (pH<2) 之情況下，矽酸鹽聚合物會帶正電，並經由 $(S^0H^+)(X^-I^+)$ 之鍵結形成中孔洞結構材料【20】，如：SBA-15、SBA-16。SBA-15【19、21-22】為一比表面積約 $500\sim1040\text{ m}^2/\text{g}$ 、體積約 $0.58\sim2.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 、孔徑大小 $4.6\sim30.0\text{ nm}$ 之厚壁(約 $2.0\sim6.4\text{ nm}$)中孔洞材料，為高度規則之二維六角型柱狀材料，相對於另一種高度受到注目同孔洞形狀之 MCM-41【23、31】(其壁厚約為 $0.5\sim2.0\text{ nm}$ ，孔徑約為 $2\sim3\text{ nm}$)，大孔且壁厚之特性顯而易見；而另一使用區塊高分子聚合物孔洞材料 SBA-16【19、24】，其材料特性為比表面積約 $429\sim740\text{ m}^2/\text{g}$ 、體積約 $0.38\sim0.59\text{ cm}^3/\text{g}$ 、孔徑大小約為 $5.4\sim8.7\text{ nm}$ 之厚壁立方結構的中孔洞材料，相較於 SBA-15 於材料特性上，比表面積、孔洞大小和孔洞體積之特性結果顯之略小。而在使用陽離子型界面活性劑合成 SBA-n 中孔洞材料之部分，其合成的機制為帶正電端之有機界面活性劑在溶液中一端具有疏水端特性，另一端具有親水端特性，當溶液中帶有負電之矽氧化合物存在時，會因靜電吸引力而與帶正電之界面活性劑以 (S^+I^-) 之鍵結形成中孔洞結構材料，如 SBA-1【25】、SBA-2【26】、SBA-3【27】。而 SBA-1、SBA-2、SBA-3 因為其合成機制與 SBA-15 和 SBA-16 不同，其使用陽離子型界面活性劑為模板，相對

於 SBA-1、SBA-2、SBA-3、SBA-15 及 SBA-16 使用非離子型界面活性劑，其在環境和經濟考量上，對環境比較友善，且備無毒且易生物分解之特性，價格上也比較便宜【28】。圖 2.3【29】為不同離子界面活性劑在不同 pH 下的兩者之間之合成機制。表 2-2 為中孔洞 SBA-n 及 MCM-41 物化特性之比較。

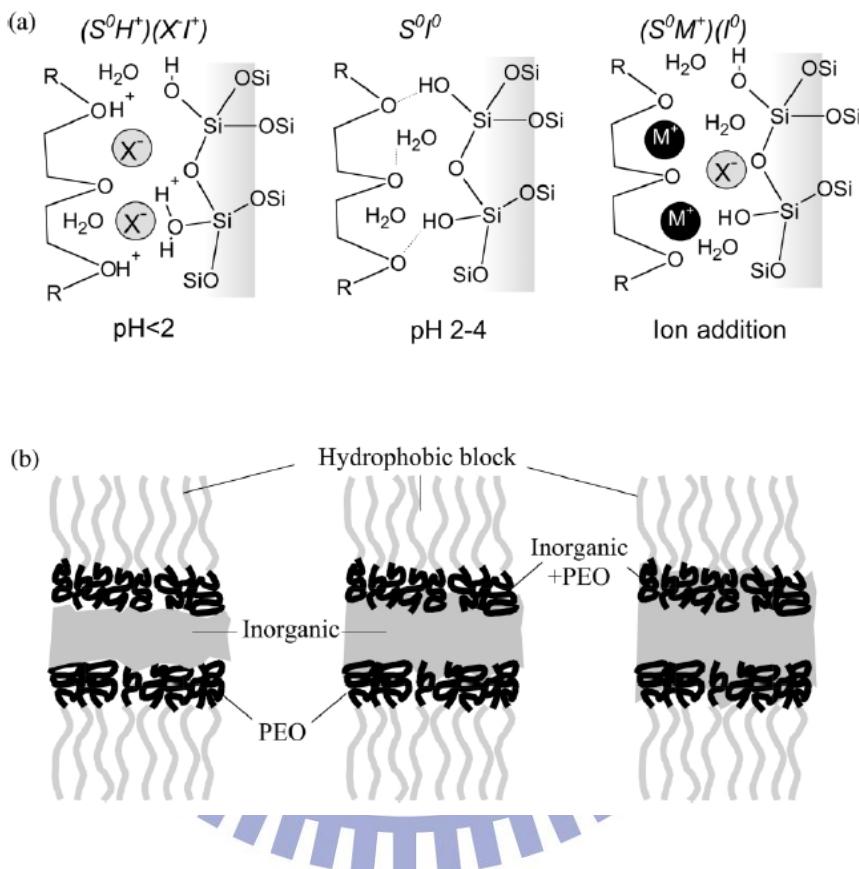


圖 2.3 不同合成 pH 環境下之氧化矽源與雙性區塊共聚物之作用力
【29】

表 2-2 中孔洞 SBA-n 及 MCM-41 物化特性比較表

Mesoporous Material	Precursor	Surfactant type	S_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	D_p, BJH (nm)	Ref.
SBA-1	27 wt.% SiO ₂ , NaOH 14 wt.%	陽離子型	1196	0.65	1.7	【25】
SBA-2	TEOS	陽離子型	990	-	2.5	【26】
SBA-3	TEOS	陽離子型	1430	0.98	2.6	【27】
SBA-15	TEOS	陽離子型	690-1040	2.5	4.6-30	【19】
	Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	非離子型	885	1.18	10.7	【21】
	27 wt.% SiO ₂ · NaOH 14 wt.%	非離子型	500	0.58	5.32	【22】
SBA-16	TEOS	非離子型	740	0.45	5.4	【19】
	Na ₂ SiO ₃ · 9H ₂ O	非離子型	429~672	0.38~0.59	7.5 ~8.7	【24】
home-made MCM-41	Na ₂ SiO ₃ · 9H ₂ O	陽離子型	1064	0.97	2.7	【23】

2.4 中孔洞材 SBA-15 之合成機制與方法

由文獻得知，高分子聚合物之結構差異來自於不同 EO(ethylene oxide)/PO(propylene oxide)之比例與矽酸鹽之反應【29】：(1) 當 $\text{EO}/\text{PO} < 0.07$ 時，低濃度($0.5 \sim 1 \text{ wt\%}$) - 會傾向形成六角晶型堆積之中孔洞材料；高濃度($2 \sim 5.0 \text{ wt\%}$) - 會傾向形成層狀之中孔洞結構，如： $\text{EO}_5\text{PO}_{70}\text{EO}_5$ 。(2) 當 $\text{EO}/\text{PO}=0.07 \sim 1.5$ 時，會傾向形成六角排列之中孔洞材料(圖 2.5)【15】，如： $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 、 $\text{EO}_{17}\text{PO}_{85}\text{EO}_{17}$ 。(3) 當 $\text{EO}/\text{PO} > 1.5$ 時，會傾向形成立方堆積之中孔洞材料結構，如： $\text{EO}_{100}\text{PO}_{39}\text{EO}_{100}$ 。而以 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 合成之六角柱狀堆積之中孔洞材料稱為 SBA-15，如圖 2.4。最早 SBA-15 中孔洞材合成機制【19】為使用 TEOS 當作矽源，以雙性區塊共聚合物 P123 當作模板，在 pH 約為 2 之等電位點下，經約 24 小時聚合反應後合成出中孔材。而由於經濟因素考量，合成材料已經有逐漸以矽酸鈉取代 TEOS 為氧化矽源之趨勢出現，雖然此類研究稀少，但其合成方法有其創新和經濟之處，2004 年 Lin 等人【15】發表利用加入 6 M 氢氧化鈉鹼溶液以加速聚合反應之研究，使原本反應在 $\text{pH}=2$ 之較慢結晶速度下，經 pH 調整至 5 後，加速完成矽酸鈉和雙性區塊共聚合物 P123 之聚合反應，進而縮短了聚合時間。而在 2009 年 Jo 等人【30】發表利用果汁機快速使矽酸鈉溶液和雙性區塊共聚合物反應完全之研究，在快速電磁攪拌之狀況下，可以使鹼性矽酸鈉溶液快速於酸性之情況下進行聚合反應，而快速之聚合反應除了可縮減反應時間外，更能合成出較具規則性之中孔洞材。

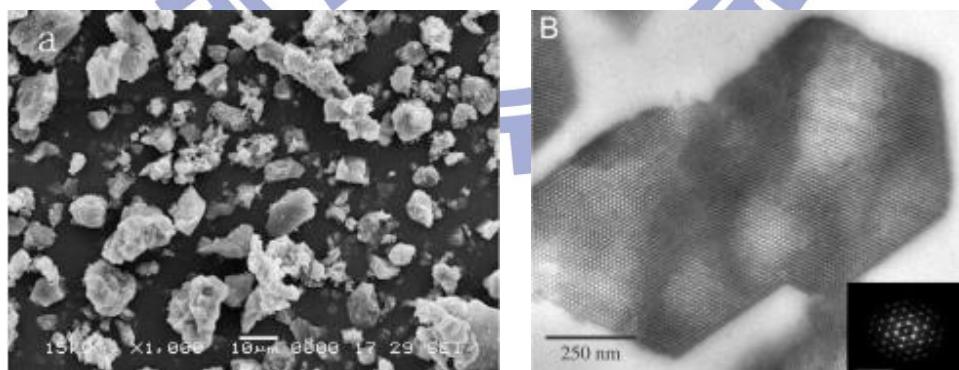
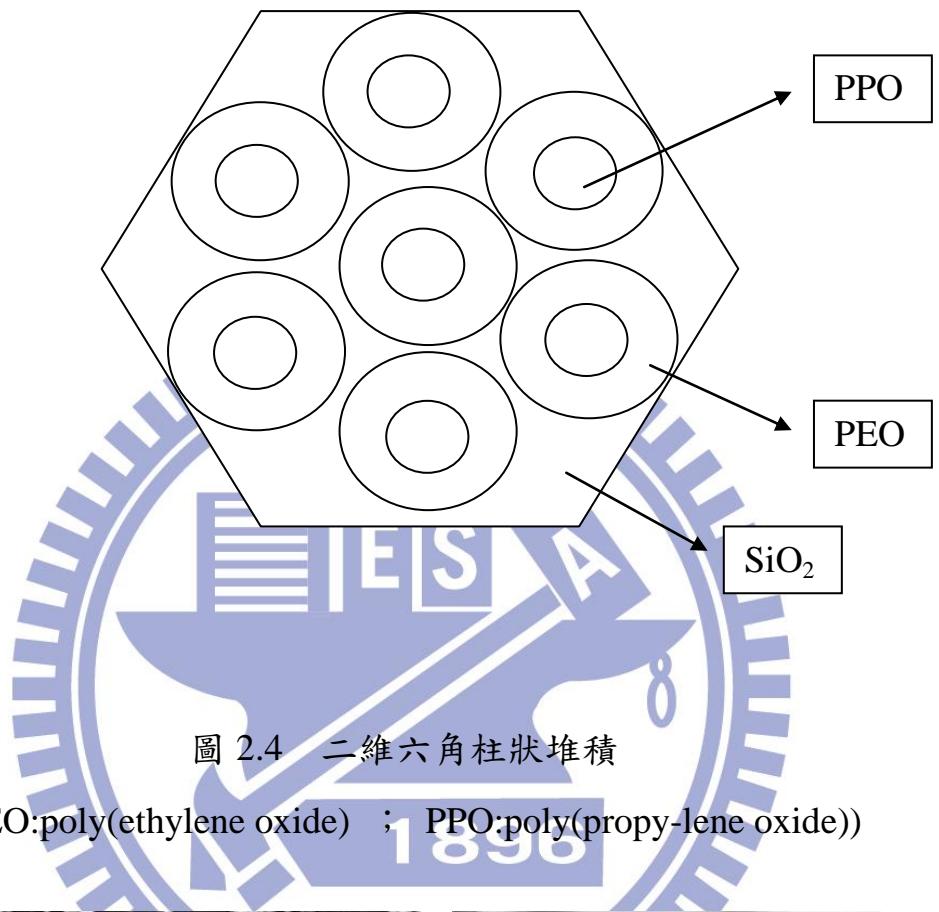


圖 2.5 SBA-15(A)ECT(mesoporous silica) 塊狀圖及(B)TEM 六角規則孔洞圖【15】

2.5 中孔洞材料吸附原理

吸附(adsorption)是一種氣-固相或是液-固相之界面化學現象，由於中孔洞材料表面及孔洞內部有許多活性位置(active site)，會對吸附物質產生親和力，使得其可被吸附在中孔材料表面上。因此氣體分子在中孔性材料表面之吸附主要可分為以下兩種類型。

物理吸附(physisorption)

吸附過程中，氣體分子是受到多孔材料表面之凡得瓦力或分子間吸引力所吸引，所以氣體分子會在吸附材表面上自由移動，形成多層吸附，不會固定在吸附材料表面之某個特定位置。當中孔材料達到飽和吸附後，升高環境溫度或是降低氣壓會使得被吸附氣體分子自中孔材料上脫附出來。由於物理吸附程序中吸附物質和吸附材料之間不會產生選擇性，因此可視為單層或是多層吸附，且過程為放熱反應。

化學吸附(chemisorptions)

在此類吸附程序中，是由於被吸附之氣體分子和中孔性表面產生了化學鍵結作用所形成，加上此類吸附作用力較物理吸附之凡得瓦力大，因此使得被吸附物質特性改變，並且不易回收進行脫附，由於化學鍵結力會隨著吸附物和吸附材料間之距離增加而減弱，所以僅能形成單層吸附。

孔洞材料吸附機制可歸納為以下程序:【31】

質量傳輸

吸附質分子經由載體(空氣)流到孔洞材料附近，因為濃度梯度的關係，使得沸石表面產生質傳效應。

表面擴散

發生質傳效應後，吸附質分子經由擴散效應，至孔洞材料表面或孔洞開口處。

表面物理化學吸附

在表面擴散過程中，吸附質分子同時受到凡得瓦力，以及其與多孔性材料之間親和力，使分子軌域重疊作用所產生之化學鍵結影響。

內部擴散

在吸附質分子較多孔性材料孔洞小之情況下，則要考慮多孔性之內部擴散效應，尤以分子間平均自由徑較孔隙直徑為大時，內部擴散效應將會更加明顯。

於孔洞材料孔洞內壁吸附

多孔性材料除了表面可以吸附氣體分子外，其微小之孔洞也有吸附之作用，此外氣體分子間也可能產生交互作用，互相吸引。

2.6 中孔洞材料吸附捕獲二氧化碳之研究

中孔洞材料因其大孔徑與高比表面積而可以承載更多胺基以能增加吸附量，因而相較於微孔材料較佳，其中又以 M41S 和 SBA 家族為較佳之材料，因材料孔洞尺寸、型態，可依據研究所需，改變其前驅物界面活性劑模板，擴大其孔洞尺寸。Xu 等人【32】在 MCM-41 材料上嫁接 PEI (polyethylenimine) 胺基，在 75 °C、一大氣壓下進行二氧化碳吸附；而研究結果顯示，隨著 PEI 含量從 0 % 上升至 50 % 時，二氧化碳之吸附量也隨之上升，並於 50 % 時達到了最大之吸附量值 123 mg/g-adsorbent。

相較於 MCM-41，SBA-n 之優勢在於其材料特性有更佳之水熱和熱穩定性，此特性 Liu 等人【33】以 TEA (triethanolamine)嫁接在 SBA-15 內部孔壁中，發現此胺基特性會因對二氧化碳及甲烷吸附係數之不同，因而提升對二氧化碳之選擇性和吸附量。而 Zheng 等人【34】使用 EDA (ethylenediamine)嫁接在 SBA-15 材料上，當以純 CO_2 、22 °C 常壓下進行 TGA 吸附，吸附量達 $86 \text{ mg-CO}_2/\text{g-adsorbent}$ ；但以 15 % CO_2 、常溫常壓下進行 TGA 吸附，吸附量只有 $20 \text{ mg-CO}_2/\text{g-adsorbent}$ ，可能原因為 EDA 只有兩個 N 基，因此和二氧化碳分子間的作用力比較弱，以致於產生較低之吸附量。但在研究中卻發現，材料對水氣之影響會因嫁接 EDA 後明顯的減緩，同時也提高了對二氧化碳之選擇性，因此對於 EDA 胺基嫁接之研究發展性提供了其它之可能性。

而在提升 SBA-15 對於二氧化碳之吸附量之研究上，Yue 等人【35】以 TEPA (tetraethylenepentaamine)和 DEA (diethanolamine)嫁接在未鍛燒之 SBA-15 上進行二氧化碳吸附測試，並探討 SBA-15 表面 OH 官能基對於胺基官能基分散度和含量的影響。由結果顯示，表面的 OH 官能基能夠提升胺基之分散度並且因此影響對二氧化碳之吸附效能；而在無 OH 官能基之條件下，表面胺基會以 2 個 N 的方式和二氧化碳結合在一起，而有 OH 官能基存在時，表面之胺基能以 1 個 N 的方式和二氧化碳結合在一起，所以提升胺基 N 的使用率會提升對二氧化碳的吸附效能。以下列化學方程式表示：



在 Sanz 等人【36】之研究中發現，SBA-15 隨著 PEI 胺基嫁接的

量從 0% 增加至 70%，在一大氣壓、常溫中，其二氣化碳的吸附量也隨之增加，並在 PEI 嫁接量達 70 % 時吸附量達 88.2 mg-CO₂/g-adsorbent；且結果顯示，隨著溫度從 25 °C 增加至 75 °C 時，其吸附量隨之增加。推測結果可能，因為溫度的升高會增加氣體的動能，使得氣體更容易進入孔洞區域。且在同時，溫度升高會加快胺基和二氣化碳之反應。

而 Knofel 等人則是以 SBA-16 和 TEDA 嫁接，在 30 bar、27 °C 下進行二氣化碳吸附【37】。研究指出，過多含量之胺基會使胺基之間聚合在一起，導致原先要和二氣化碳進行鍵結之胺基量大量減少，使的吸附量下降了。

經文獻回顧之後發現，多數文獻會透過有機胺基改質增加吸附量，以大幅度的提高中孔材料對二氣化碳之吸附能力；但在嫁接胺基於材料表面之同時卻發現過多的胺基量反而會導致吸附量下降。推測其原因：過多的胺基量會導致孔洞之空間減少，使二氣化碳傳輸行為受到阻礙，影響吸附效能；同時，過量的胺基會使胺基之間聚合再一起，使原本要與二氣化碳進行結合之自由胺基大幅度減少，降低吸附量。而在溫度的因素下，發現隨著溫度升高，吸附量也隨之增加，推測原因為隨溫度增加，動能增加會使胺基和二氣化碳之反應變快，吸附量也會隨之增加。表 2-3 為近五年內中孔洞材料吸附材吸附二氣化碳之相關研究整理。

表 2-3 中孔洞材料吸附材吸附 CO₂ 之相關研究彙整

批覆藥劑	吸附材型式	氧化矽源	吸附量(mg/g)	CO ₂ 濃度	測試溫度, °C	文獻來源
3-Aminopropyltriethoxysilane	MCM-41	Silica	30.8	>99	30	[49]
PEI(10%)	SBA-15	TEOS	22	>99	45	[48]
PEI(30%)	SBA-15	TEOS	60	>99	45	[48]
PEI(50%)	SBA-15	TEOS	70	>99	45	[48]
PEI(70%)	SBA-15	TEOS	85	>99	45	[48]
PEI	MCM-41	TEOS	111	99	25	[38]
PEI	SBA-16	TEOS	129	99	25	[38]
PEI	MCM-48	Fumed Silica	119	99	25	[38]
PEI	KIT-6	TEOS	135	99	75	[39]
PEI	SBA-15	TEOS	127	99	75	[36]
PEI	MCM-41	TEOS	112	>90	75	[40]
PEI	SBA-15	TEOS	36.7	99	25	[41]
TREN	SBA-15	TEOS	80	>99	25	[42]
AEAPS	SBA-16	TMOS	32	15	60	[43]
EDA	SBA-15	TEOS	20	15	60	[44]
APTS	SBA-15	TEOS	88.5	15	25	[45]
APTS	SBA-15	TEOS	34.2	15	50	[45]
APTS	HMS-2	-	39	90	20	[46]
APTS	HMS-5a	-	38	90	20	[46]
TRI	MCM-41	SiO ₂	42.68	5	25	[47]
TRI	PE-MCM-41	SiO ₂	62.04	5	25	[32]
TEPA	SBA-15	-	148	50	75	[47]
-	MCM-41	SiO ₂	8.6	>99	75	
-	SBA-15	-	2.23	50	75	

2.7 材料結構對二氧化碳吸附效能之影響

在 Velenak 等人【50】的研究中，利用 APTES (3-aminopropyltrimethoxysilane) 作為 MCM-41、SBA-12 與 SBA-15 表面胺基改質劑，並於常溫常壓下進行二氧化碳吸附試驗。研究結果顯示，除了材料孔徑大小與表面胺基密度會對飽和吸附量造成影響外，孔洞結構性亦會影響其吸附行為。文中提及，相較於 1D 柱狀孔洞結構的 MCM-41，具有 3D 立體孔洞結構的 SBA-12 能夠提供氣體更有利的傳輸途徑，因此更有利於二氧化碳吸附；然而在前述 Macario 等人【51】的研究中則指出，1D 柱狀孔洞結構的 MCM-41 其對於 CO₂ 吸附量則是高於 3D 立體孔洞結構的 MCM-48。由此兩篇文獻可發現，同樣是比較孔洞結構性的差異，其研究成果卻是截然不同。探究其緣由，可能是由於所使用之材料本身性質不同，即使皆為 3D 立體孔洞結構的 MCM-48 與 SBA-12，因為在合成條件、比表面積等基本條件的不同，造成其對二氧化碳吸附則有不同的能力。

而在文獻整理過後，可以發現材料的孔洞結構性確實會對二氧化碳吸附造成影響；然而至今於孔洞結構性影響的探討大多建立在不同的基材上，使得孔洞結構性效應之研究結果彼此相互矛盾。

2.8 廢棄物資源化之多孔性吸附材

2.8.1 廢棄物製造微孔洞材料

國內有學者從事將廢棄物資源化製成氧化矽基奈米孔徑材料之研究。Wang 等人【52】首先利用稻穀飛灰做為矽源，混合氧化鈉和含有氨基之有機物以及水後在高溫 170 °C 下進行水熱反應；其後，以硝酸銨重複清洗樣品三遍後於高溫 750 °C 下鍛燒合成樣品沸石 ZSM-48。文獻當中並探討水熱時間對沸石 ZSM-48 結晶性強度之影響；發現水熱時間如果高於 30 小時以上到 78 小時，能夠得到結晶性強之 ZSM-48。此外，此研究也利用不同生質廢棄物(biwaste)前驅物合成沸石 ZSM-5 和 ZSM-48【52】；在後續 XRD 以及 SEM/EDS 數據可以知道使用此生質廢棄物(biwaste)合成之沸石 ZSM-5 和 ZSM-48 都有高結晶性之特質，並可以依照其矽鋁比(Si/Al)調整需要，產生不同強度之酸性位置。但是由於沸石屬於微孔洞材料($D < 2\text{nm}$)，因此在大分子催化以及諸多化學用途上會受到孔徑尺寸限制，使得微孔洞分子篩在大分子催化上難度增大【53】。

2.8.2 廢棄物製造中孔洞材料

中孔洞矽為良好的催化劑以及吸附材的擔體，但受限於其製備所使用的藥品以及化學品仍為昂貴，造成大量應用上的限制。另一方面，固體廢棄物的棄置的議題一直受到廣泛的注視。若能將廢棄物資源化，轉化為合成中孔洞材料的前驅物不僅可以降低合成中孔洞材的成本，尚能解決固體廢棄物的處置問題，使得原本的廢棄物變為有價值的資源。目前大宗的含矽廢棄物有以下幾項，且表 2-4 為其文獻彙整。

燃煤火力發電廠(Coal Combustion Power Plant)

燃煤發電所產生的電力約佔全世界的 37%，產生了 50 億噸的飛灰(fly ash)【9】。另外底灰(bottom ash)也是燃煤火力發電廠的副產物。這兩種廢棄物若直接進行掩埋(land fill)對於環境而言是一種危害。

雖然依照各地發電廠的飛灰或底灰其元素組成有些許的差異，然而大致上都含有重量百分比上約 30~40% 重量的矽元素以及 10~20% 重量的鋁元素。灰燼與鹼性物質如氫氧化鈉反應，可將當中的矽轉化為可溶性矽酸鹽，用來做為合成 MCM-41 【54-55】、SBA-15 【55】、SBA-16 【55】 等中孔洞矽材的前驅物。

稻穀灰(Rice Husk Ash)

稻穀殼是稻米研磨的副產物，全球每年產量約達一億噸。由於每公斤的稻穀殼可以產生 1400 萬焦耳的能量，發展中的國家常以此作為替代燃料【14】。做為燃燒發電燃料所產生的灰燼以往都是直接掩埋，但卻會造成粒狀物飄散的問題【13】。因此若能使用高含矽量之稻穀殼，即可大量萃取出矽源，進行中孔洞材料 MCM-41 【56】、MCM-48 【56】 和 SBA-15 【56】 等合成。

表 2-4 使用含矽廢棄物合成中孔洞材料物化特性比較表

Silica Source	Mineral oxides compositions	Material	S_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	D_p, BJH (nm)	Ref.
Coal fly ash (CFA)	SiO ₂ 65%	MCM-41	740	0.42	2.3	【54】
Power plant bottom ash	SiO ₂ 40%	MCM-41	847	0.70	4.0	【55】
		SBA-15	746	1.10	8.5	【55】
		SBA-16	603	0.60	8.8	【55】
Rice husk ash	SiO ₂ 93.2%	MCM-41	1101	0.96	3.54	【56】
		MCM-48	1124	0.98	3.89	【56】
		SBA-15	712	0.68	5.82	【56】

2.8.3 TFT-LCD 薄膜製程 CVD 蝕刻粉末廢棄物

台灣為一高科技產業發達之地區，而隨著資訊的快速成長，平面顯示器產值日益增加。平面顯示器包含了以下幾種類型【57】：液晶顯示器(Liquid Crystal Display, LCD)、電漿顯示器(Plasma Display Panel, PDP)、有機電激發光顯示器(Organic- Light-Emitting Display, OLED)、真空螢光顯示器(Vacuum Fluorescent Display, VFD)、場發射顯示器(Field Emission Display, FED)、微型顯示器(Micro Display)以及薄膜電晶體液晶顯示器(Thin Film Transistor Liquid Crystal Display, TFT-LCD)。工研院 IEK-IT IS 針對光電產業營運分析資料指出從 2006 到 2007 台灣平面顯示器(FPD)產業總產值成長了 37.6 %，達到新台幣 1 兆 7501 億元，而 TFT-LCD 產業就佔了其中的 69.3 %。TFT-LCD 為行政院兩兆雙星計畫的重點產業【58】及國家科學技術發展重點之一【59】，而台灣在 TFT-LCD 投入的公司包括「友達光電」、「中華映管」、「瀚宇彩晶」、「奇美電子」等【60】。

本研究所使用某光電廠 TFT-LCD 製程，為 CVD 機台清洗所產生的粉末廢棄物。根據廠方所提供的資料，CVD 機台所使用之反應物包含了 SiH_4 、 NF_3 和 NH_3 。而由經濟部工業局「工業廢棄物清除處理與資源化輔導計畫調查」，台灣 TFT-LCD 製造業在 96 年度之廢棄物總生產量為 140,280 公噸，其中 SiO_2 粉末廢棄物在單一工廠內每年產量可達 180 公噸以上。加上 SiO_2 粉末廢棄物質輕難以運送處理，加上日益減少之廢氣處理場址和須花費處理之經濟考量，使得此類之廢棄物處理更顯重要。

2.8.4 以廢棄物製造孔洞材料及其二氧化碳捕捉之相關研究

本研究針對廢棄物資源化製備多孔性吸附材料，進行二氧化碳溫室氣體捕捉之相關研究。文獻顯示，最早利用廢棄物製造多孔材料以吸附二氧化碳溫室氣體效應之資料為 Gray 等人在 2004 年發表之研究【61】，其在 25 °C、一大氣壓下，通入 10 % 二氧化碳濃度進行吸附由飛灰所製造的碳吸附材，對二氧化碳之吸附量只有 7.6 mg/g；而 Arenillas 等人【62】也進行相關研究，在操作溫度 75 °C、一大氣壓下，進行使用飛灰製造出之活性碳吸附材吸附二氧化碳之測試，結果顯示可達 45 mg/g 之吸附量。而之後 Morato-Valer 學者等人【63】開始進行另一研究，發現利用高含碳量之飛灰所製造之活性碳，經水蒸氣活化之過程後，其可合成出 $1075 \text{ m}^2/\text{g}$ 之高比表面積材料，而在後續以胺基改質中孔洞後，發現在 70 °C、一大氣壓下使用 99.8 % 之二氧化碳濃度有 68.6 mg/g 之吸附量。而於 2010 年時，Bhagiyalakshmi 學者等人使用稻穀灰當做矽源合成中孔洞材料 MCM-41、MCM-48 和 SBA-15，在 25 °C、一大氣壓下進行 99.9 % CO₂ 吸附，結果顯示，其嫁接 TREN 有 60、70 和 50 mg/g 之吸附量，而嫁接 TEPA 有 40、30 和 30 mg/g 的吸附量【64】。

第三章 實驗方法與步驟

3.1 研究流程

圖 3-1 為本研究之研究流程圖，經由文獻資料之蒐集及技術交流合作，選定成功大學林弘萍教授研究室開發之 SBA-15 合成方法【65】，此方法不同於一般文獻上之 SBA-15 合成方法，其差異點在於加入 6 M NaOH 以增加聚合反應、縮短反應時間，並使產物之孔洞更具規則性。此文獻以此種合成方法進行 SBA-15 材料合成，並使用矽酸鈉取代一般之矽源(TEOS)，更加符合本研究以廢棄物萃取所得之矽酸鈉進行後續 SBA-15 合成之經濟及環境友善之精神。

本實驗將光電廢棄粉末經低溫萃取後得到之高純度矽酸鈉溶液，進行 SBA-15 中孔洞合成，並將合成出之材料做表面鑑定，如 BET、TEM 等，以了解此材料之物化特性。並利用填充式吸附管柱進行二氧化碳吸附效能測試，探討其材料對二氧化碳吸附和使用商用矽源合成之中孔洞材料之效能差異，並在最後進行成本效益分析，得知處理每單位二氧化碳量所需花費之成本，並找出經濟與環境考量下最佳化之合成參數。

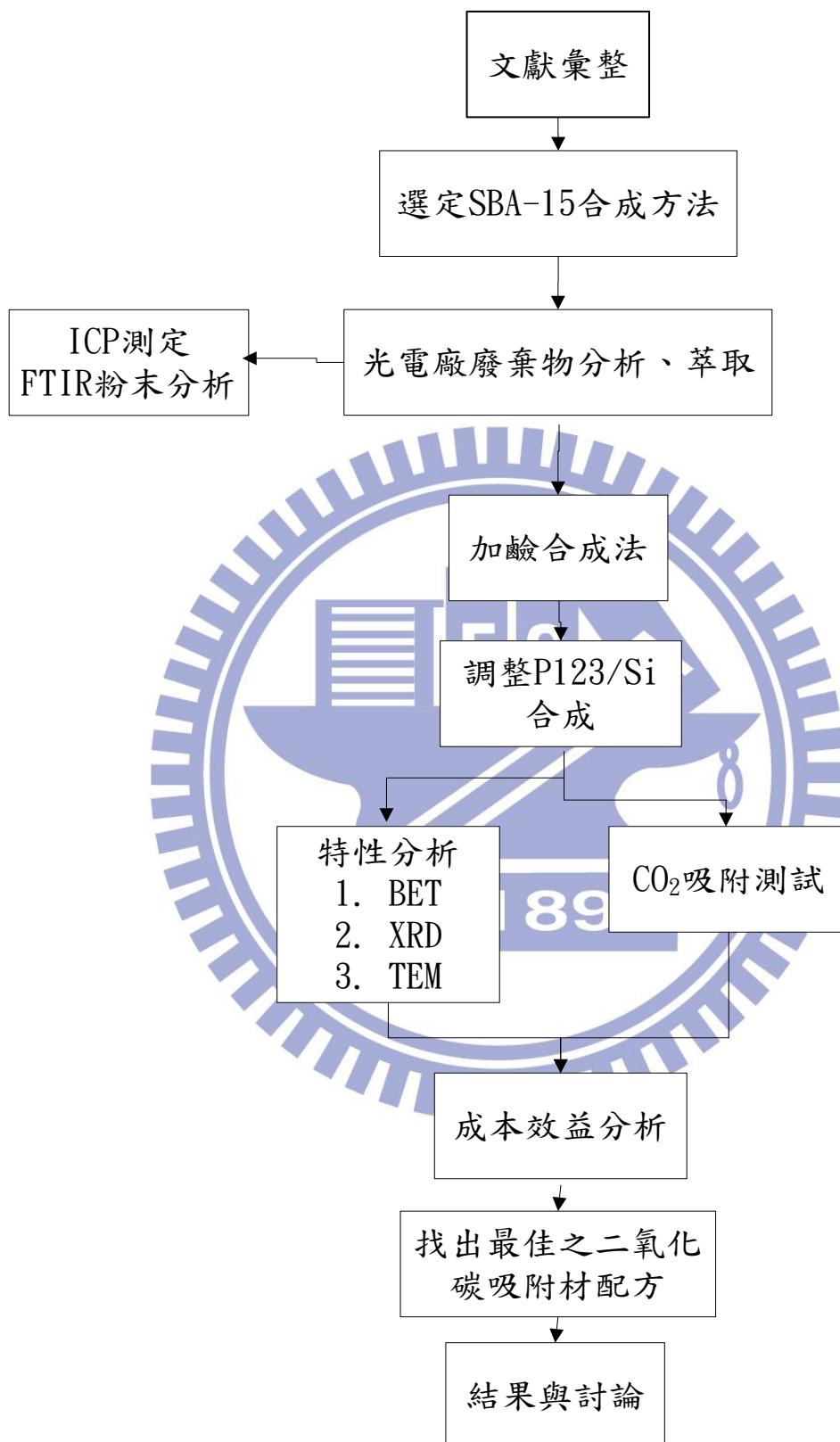


圖 3-1 研究流程圖

3.2 實驗藥品、材料及儀器設備

1. 砂源萃取

- (1)氫氧化鈉(Sodium Hydroxide)：分析級，FISONS，England.
- (2)高溫爐(Furnance)：Thermolyne，48000，USA。
- (3)電磁攪拌器：Cinmares2，Thermolyne，Iowa，USA。
- (4)離心分離器：Universal，320R/Hetti。

2. 中孔洞矽材合成

- (1)矽酸鈉(Sodium Silicate， $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$)：sigma-aldrich，Germany。
- (2)聚醚多元醇($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$,Mn5800,P123)：Aldrich，Germany。
- (3)氫氧化鈉(Sodium Hydroxide)：分析級，FISONS，England。
- (4)硫酸(Sulfuric acid)：純度 95-97 %，Merck，Germany。
- (5)酸鹼度計(pH meter)：HTC-201U，Taiwan。
- (6)電磁攪拌器：Cinmares2，Thermolyne，Iowa，USA。
- (7)高溫爐(Furnance)：Thermolyne，48000，USA。

3. 表面修飾

- (1)TEPA(Tetraethylpentamin)：95%，Merck。
- (2)電磁攪拌器：Cinmares2，Thermolyne，Iowa，USA。

4. 二氣化碳吸附測試

- (1)質量流量控制器(MFC，Mass Flow Controller)：MKS，1179A，500 sccm，1000 sccm。
- (2)泡沫流量計(Bubble meter)：Gilian Instrument Co.，USA，20-6000 ccm。
- (3)二氣化碳濃度分析儀：TESTO 350，German。
- (4)氮氣(N_2)氣體鋼瓶：99%，洽隆氣體，Taiwan。
- (5)二氣化碳(CO_2)氣體鋼瓶：10% CO_2/N_2 ，洽隆氣體，Taiwan。

3.3 實驗方法

3.3.1 SBA-15 製備

本研究主要參考許【65】以水熱法製備中孔洞分子篩 SBA-15，製備流程如圖 3-2。材料製備以雙性區塊共聚合物 P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, Mn5800, P123, Aldrich)為模板，商用矽酸鈉(~14% NaOH, ~27% SiO_2 , Aldrich)進行合成。其莫耳合成比例為 $1\text{ SiO}_2 : 0.01\text{ P123} : 0.7\text{ H}_2\text{SO}_4 : 286\text{ H}_2\text{O}$ 。

合成方法如下：

(1) 模板溶液配製：

1. 將 2.01 g 之雙性區塊共聚合物 P123 溶於 20 g D.I.水中，待 P123 完全溶解。

(2) 矽酸鈉溶液配製：

1. 將 8 g 商用矽源鈉溶於 50 g D.I.水中，攪拌約 30 分鐘，得一矽酸鈉溶液。

2. 將配製好之 3 g 6 M 硫酸溶液溶於 100 g D.I.水中，得到一稀釋硫酸溶液。

3. 將矽酸鈉溶液加入稀釋硫酸溶液，並加入 6 M 氢氧化鈉溶液，調整 pH 值(pH=2 至 pH=5)，過程約 5 分鐘。

(3) 將模板溶液加入矽酸鈉溶液中，攪拌 3 分鐘。

(4) 將 $\text{P123-H}_2\text{SO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ 及矽酸鈉混合液靜置於高壓釜 100 °C 中 24 小時後取出，待冷卻 1 小時，加入 D.I.水進行過濾。過濾後得之產物以 60 °C 烘乾一天後，置入 500 °C 高溫爐中進行 6 小時鍛燒，合成出 SBA-15 中孔洞材料。

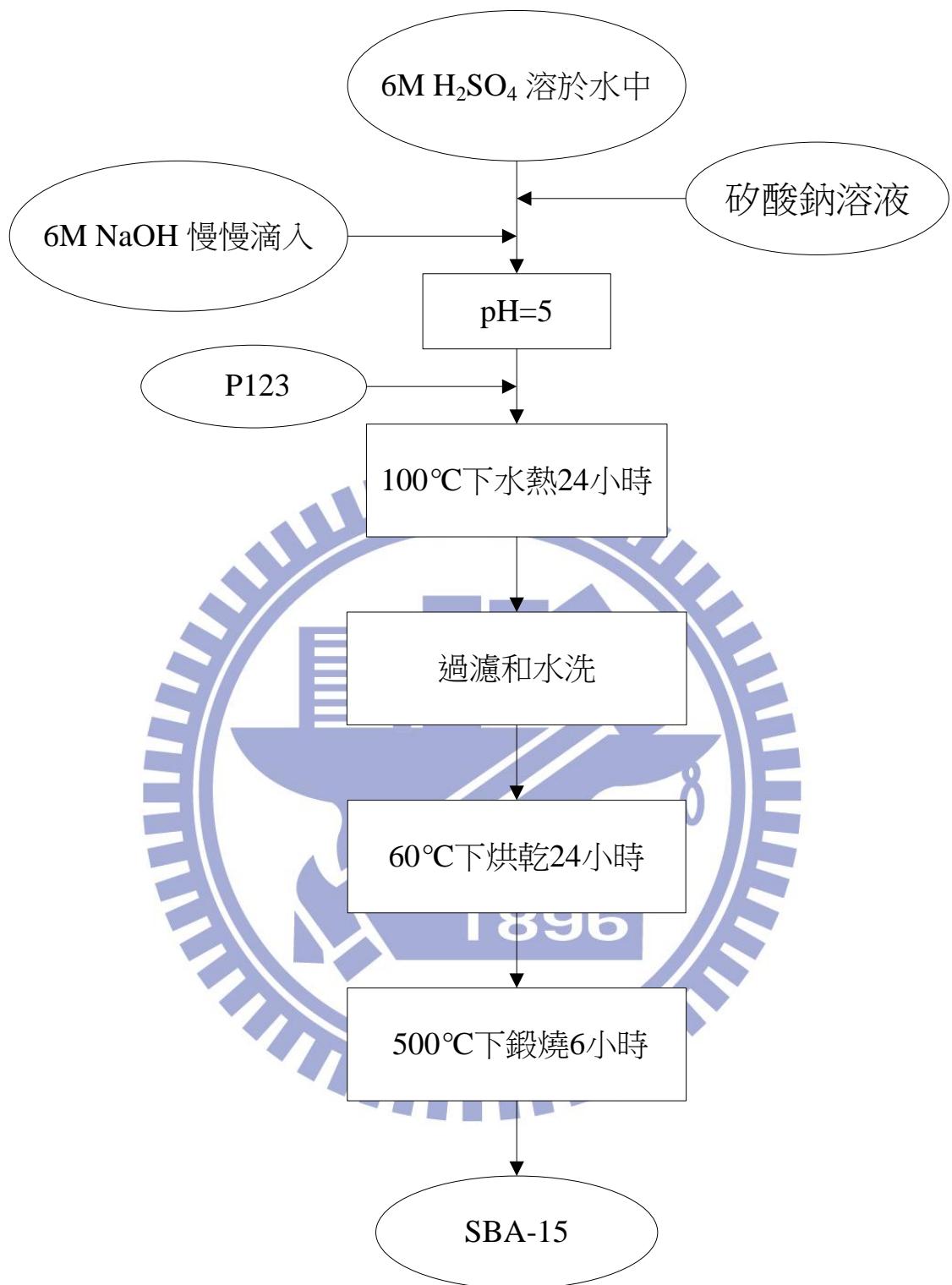


圖 3-2 SBA-15 製備流程圖 【65】

3.3.2 由廢棄物粉末萃取之上澄液製備之中孔洞材料(WP-Nano)

此部分之材料合成仍參考水熱法【65】，但改以使用廢棄物粉末萃取之氧化矽源來合成中孔洞分子篩，製備流程如圖 3-4。材料製備以雙性區塊共聚合物 P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, Mn5800, P123, Aldrich)為模板，但以低溫萃取得之高純度矽酸鈉進行材料合成。其莫耳合成比例為 $1 \text{SiO}_2 : 0.01 \text{P123} : 4.2 \text{H}_2\text{SO}_4 : 286 \text{H}_2\text{O}$ 。合成方法如下：

(1) 矽源萃取，如圖 3-3 所示：

1. 將 11.56 g 之氫氧化鈉溶於 70 mL 之 D.I. 水中，慢慢加入 10.25 g 之廢棄粉末於溶液中，在 12 小時之攪拌後，經 15 分鐘 3500 rpm 之離心後，得 70 mL 之上澄液，即高純度之矽源。

(2) 模板溶液配製：

1. 將 2.01g 之雙性區塊共聚合物 P123 溶於 20g D.I. 水中，待 P123 完全溶解。

(3) 矽酸鈉溶液配製：

1. 將配製好之 11.7 mL 6M 硫酸溶液溶於 57.82 g D.I. 水中，得到一稀釋硫酸溶液。

2. 將經計算後之 82.43 mL 高純度矽酸鈉溶液加入稀釋硫酸溶液，並加入 6M 氢氧化鈉溶液，調整 pH 值(pH=2 至 pH=5)，過程約 5 分鐘。

(4) 將模板溶液加入矽酸鈉溶液中，攪拌 3 分鐘。

(5) 將 $\text{P123-H}_2\text{SO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ 及高純度矽酸鈉混合液靜置於高壓釜中 24 小時後取出，待冷卻 1 小時，加入 D.I. 水進行過濾。過濾後得之產物以 60°C 烘乾一天後，置入 500°C 高溫爐中進行 6 小時鍛燒，合成出 WP-Nano 中孔洞材料。

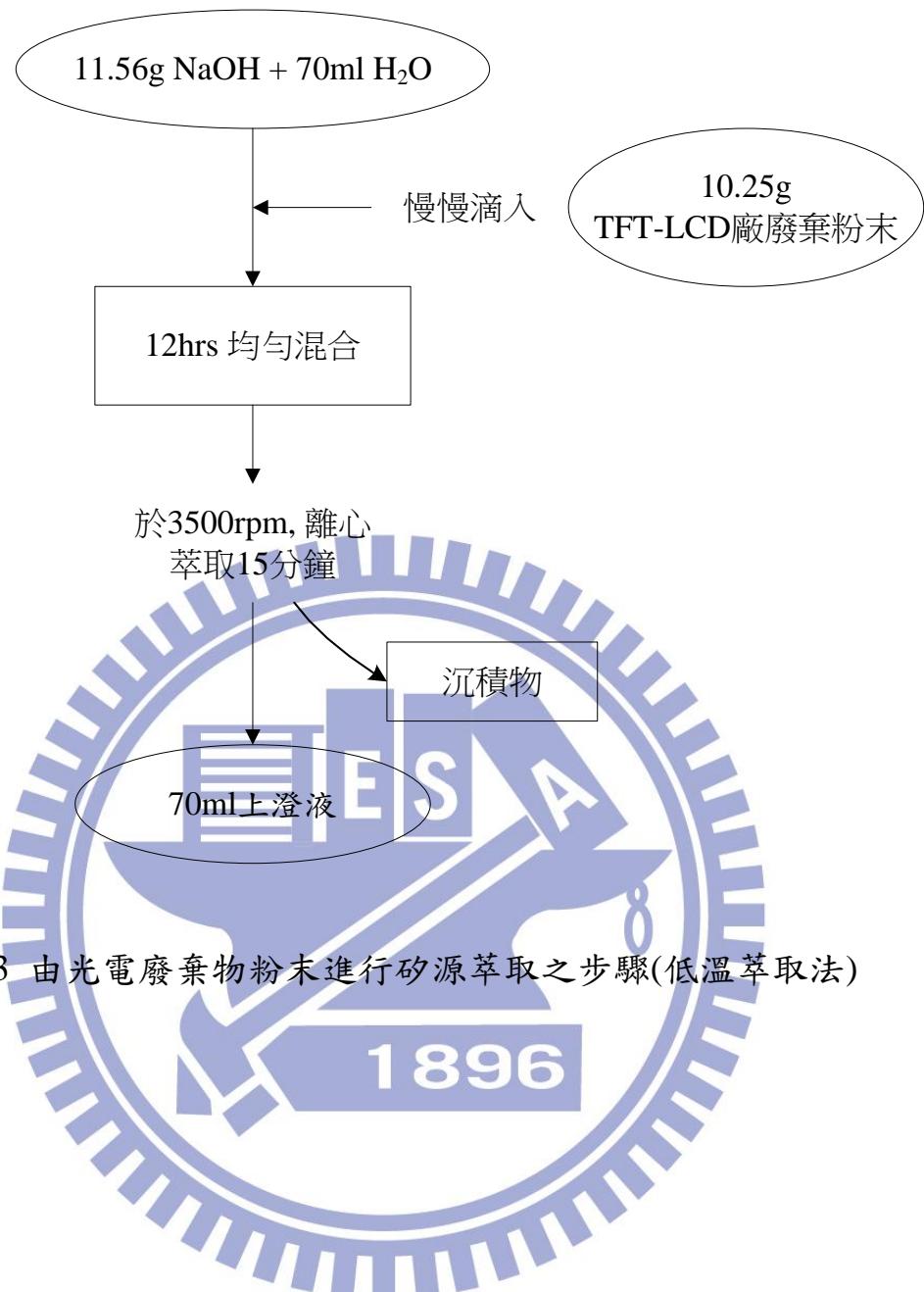


圖 3-3 由光電廢棄物粉末進行矽源萃取之步驟(低溫萃取法)

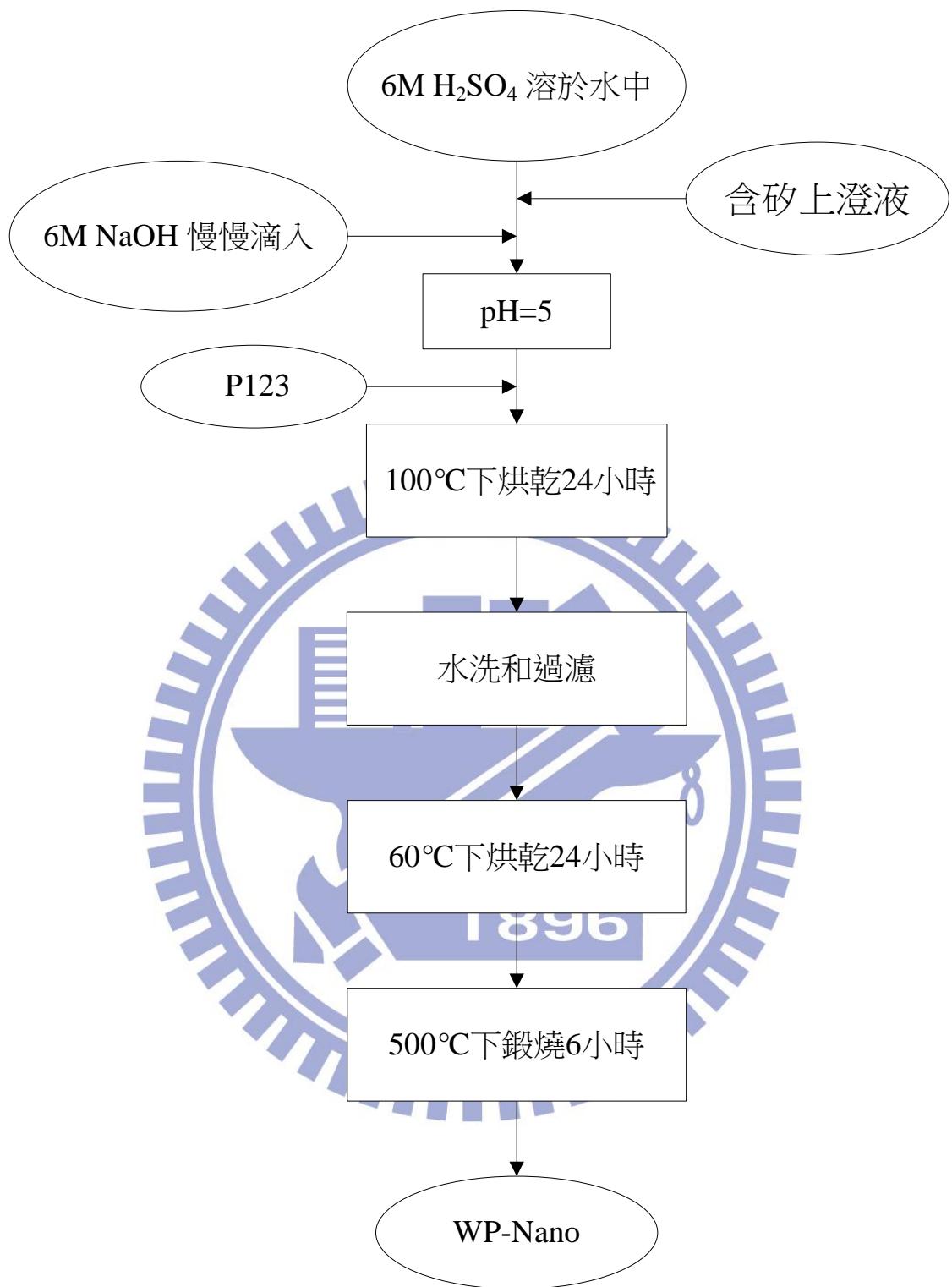


圖 3-4 以光電廢棄物粉末萃取液製備 WP-Nano 中孔洞材料之
製備流程

3.3.3 SBA-15-EM 分子篩合成

此材料合成以水熱法製備中孔洞分子篩 SBA-15。材料製備以雙性區塊共聚合物 P123 為模版，商用矽酸鈉進行合成。其莫耳比例為 $\text{SiO}_2: 0.022 \text{ P123}:0.32 \text{ Na}_2\text{O}:1.4 \text{ HCl}:125 \text{ H}_2\text{O}$ 。

合成方法如下：

(1) 模版溶液配製：

1. 將 24 g 的雙性區塊共聚合物 P123 溶於 217 g 的去離子水中，待 P123 完全溶解。

(2) 矽酸鈉溶液配製：

1. 將 231 g 之 5.0 wt% SiO_2 之 1.6 wt% Na_2O 和 93.4 wt% H_2O 配製準備。
2. 將 28 g 35 wt% 之 HCl 配製準備。

(3) 將 P123 溶液以機器於 35 °C 中混合。

(4) 將矽酸鈉和 P123 混合溶液靜置於高壓釜中 24 小時候取出，待冷卻一小時後，加入 D.I. 和酒精進行過濾。過濾後得之產物以 60 °C 烘乾一天後，置入 500 °C 高溫爐中進行 6 小時鍛燒，合成出 SBA-15 中孔洞材料。

3.3.4 Si-MCM-41 分子篩合成

Si-MCM-41 分子篩的合成方法，則是利用水熱法加以製備，氧化矽源是偏矽酸鈉($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ，Kanto Chemical Co. Inc., Japan)，並以十六烷基三甲基溴化銨(CTAB)作為分子篩合成之介面活性劑，其合成比例為 $\text{SiO}_2 : 0.2$ CTAB : 0.89 $\text{H}_2\text{SO}_4 : 120 \text{H}_2\text{O}$ 。首先將 21.2 g 之偏矽酸鈉溶於 80 ml 的去離子水中，以攪拌器攪拌 30 分鐘後，大約 40 ml 之 4 N 硫酸緩緩加入攪拌溶液中，調整 pH 值至 10.5 左右直至能夠清楚看到白色凝膠。接下來取 7.28 g 之 CTAB 溶於 25 ml 的去離子水中，再將此液緩緩加至上述的白色凝膠內，攪拌 3 小時之後，將溶液置換至塗覆有鐵氟龍之壓力釜(autoclave)，放入溫度 145 °C 之高溫爐中。36 小時之後取出，待退溫至常溫後，以抽濾法收集固體，再以 110 °C 烘乾 8 小時，其後取出研磨並置入 550 °C 之高溫爐鍛燒 10 小時。整個水熱合成 Si-MCM-41 分子篩所需時間為 60 小時。

3.3.5 SBA-15-Tai 分子篩合成

1896

SBA-15 型中孔洞氧化矽材料之合成是以 ABA 區塊共聚合物 P123 為模板，以矽酸鈉溶液為矽源。所有商業的藥品均為純化即使用。本次實驗之反應劑量為 0.01 P123 : $\text{SiO}_2 : 200\sim240 \text{H}_2\text{O} : 0.37\sim0.57 \text{H}_2\text{SO}_4$ 。舉例說明：將 0.52 g 之區塊共聚合物 P123 溶於 33 g 水中，待 P123 完全溶解後，加入 2.8 g 1.2M H_2SO_4 水溶液並置於 30 °C 預熱恆溫槽中平衡 2 小時，將預熱之 P123- H_2O - H_2SO_4 混合溶液，倒入，2.0 g 矽酸鈉溶液中，再置回 30 °C 預熱恆溫水槽中攪拌 16 小時，反應結束後將溶液中沉澱物過濾取出並以 500 毫升蒸餾水沖洗，產物以 60 °C 烘乾 8 小時，視為初合成產物。反應分別為 30 °C 下攪拌 16 小

時合成不同溫度之材料，所得之產物經過 560 °C 空氣中煅燒 5 小時候視為煅燒產物(calcided)【71】。

3.3.6 SBA-15-Lin 分子篩合成

此實驗方法為至成大林弘萍 教授實驗室所學之實驗。將 1.6 g P123 加入 50 g 水中在 40 °C 下攪拌 6~8 小時備置為模板。並將 8.25 g 的 $\text{SiO}_2 \cdot \text{NaOH}$ (27% SiO_2 和 14 % NaOH) 之矽酸鈉加入 50 g 水中待置。將 6 M H_2SO_4 加入 300 g 水中，此時 pH 為 1.2。將矽酸鈉溶液加入 6 M 硫酸中，並使用 6 M 氢氧化鈉調整 pH 值到 2.5，並維持 3 分鐘。再將界面活性劑加入矽酸鈉溶液當中以 30 °C 之水溫熟化 3 天。最後經過去離子水過濾後，放入高溫爐後在 600 °C 下以 6 小時去除模板，合成中孔洞材料。

3.4 廢棄粉末之特性分析

傅立葉紅外線光譜分析(Fourier transform infrared, FTIR)

本研究所使用之 FTIR 為 Nicolet is10 廠牌型號。將樣品與 KBr 以 1:10 的比例均勻混合，置於壓片槽中壓成原形片狀，其後再置於傅立葉紅外線光譜儀樣品槽中進行分析，掃描波數由 400 至 4000cm^{-1} 。

整個輻射電磁波涵蓋的範圍非常的廣，光子所具有的電量也不同，對於不同能量光子在與物質反應時則會有不同的躍遷情形。所謂紅外光，一般定義是指波長在可見光($0.78\mu\text{m}$)和微波($1000\mu\text{m}$)間的電磁波。從微觀的角度來看，分子是隨時保持著振動或轉動，若吸收適當頻率的紅外光，會使躍升為激發態的分子，所以可以透過紅外光譜來瞭解分子的結構，作為鑑定分子結構的工具。所研究的是屬於固體樣品，分子和分子間彼此會束縛，所以看不到轉動譜峰，只有振動譜峰。紅外光檢測對於樣品來說，是屬於一種非破壞性的分析，樣品在進行紅外光譜量測之後，並不會造成原本結構的破壞或改變。

3.5 材料之表面特性分析

3.5.1 高解析度比表面積分析儀(Specific Surface area analysis)

本研究利用 Micromeritics ASAP 2020 氣氣自動吸脫附儀在 77K 溫度進行氮氣物理吸附，再於溫度 573K 下，加熱 24 小時除去氣體至壓力為 $2\times10^{-5}\text{Torr}$ 。利用所得數據，可以 Kelvin 公式計算平均孔洞尺寸而得【66】；而吸附劑上之孔洞分佈可用 Barrett，Joyner 及 Halenda(BJH)所提出之理論分析而得，由 dV/dR_p 對 R_p 之關係式可計算孔洞分佈，而固體表面積及孔徑分析之量測可應用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法。

分析前準備程序如下：

樣品需於烘箱進行 24 小時以上、105°C 溫度之吸附水分乾燥程序。

取約 0.35 克經高溫乾燥之樣品置入 BET 分析樣品管，利用 ASAP 2020 之抽真空設備進行除氣程序，避免樣品內部吸附其他氣體與水分對於孔隙特性測定之干擾。

利用液態氮作為冷卻及吸脫附氣體媒介，待樣品管內抽真空度至 $4\sim6 \times 10^{-3}$ mmHg 即可進行比表面積及平均孔徑分析測定，氮氣吸附溫度為 -196°C。

3.5.2 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy spectroscopy, TEM)

本研究利用中興大學奈米中心之 JEOL JEM 1210 進行樣品之型態分析。取 5-10 毫克樣品置於乙醇中以超音波震盪分散均勻，再以針筒取一至兩滴於銅網上。待樣品乾燥後，將其置於 JEOL JEM 1210 下進行樣品型態分析，加速電壓為 120KV。

高解析度穿透式電子顯微鏡的基本構造分為電子槍、真空柱(vacuum column)及攝影室(camera chamber)三個主要部分。其基本原理是利用電子槍提供陰離子電子束，經過高電壓加速後，在真空柱中形成一條電子束並經過兩個電磁透鏡聚焦(聚焦後減小電子束的直徑)，使得電子撞擊材料，產生穿透電子束與彈性散射電子束，這些電子束在經過電磁透鏡、放大及聚焦最後在螢光板上形成影像。

3.5.3 X 光粉末繞射分析(X-ray Powder Diffraction, XRD)

本研究使用中興大學貴重儀器中心之小角度 X 光繞射儀 (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS) 為一種非破壞性研究材料微結構或微粒大小與型態的技術。SAXS 主要可用於探討材料內部因型態微結構不同造成密度不同的微細區域，並且對此微小尺度下的變化能夠有相

當精確的量測結果，藉由分析材料對 X 光的繞射特性，即可獲得材料內部結構的資訊，以作為分析材料內部於奈米範圍內的型態學，順向性，粒徑分佈和動力學等的研究與探討。

當 X 光照射於樣品表面時不僅會產生反射光，其入射光線也會到達樣品內部各層晶面產生更多的反射光，因為其入射光行走距離較原本的反射光較為長，因此光線彼此之間產生了繞射的現象，公式如以下所表示：

$$n\lambda = 2ds\sin\theta$$

其中 n 為自然數，當作布拉格繞射計算時 n=1； λ 為入射光的波長；d 為晶格間距； θ 為入射角。

3.5.4 SEM-EDX (High-Resolution Scanning Electron Microscope & Energy Dispersive Spectrometer ; SEM & EDS)

為瞭解樣品的元素組成，本研究使用交大貴重儀器中心的 SEM 搭配 EDS 系統對各樣品進行元素的定性以及半定量的分析。該系統所使用的電子源為冷陰極電子槍，操作電壓在 0.5kV~30kV。

EDS (Energy Dispersive Spectrometer X-ray Microanalysis System, EDS) 原理為高能電子束撞擊樣品表面時，原子內層電子受到激發而產生之特性 X-ray 做為判定表面元素之種類之依據。

3.5.5 TGA (Thermal Gravity Analysis)

本研究利用熱重分析儀(TGA, Netzsch, TG209F1)分析樣品之熱重損失。分析樣品重量固定於 10mg，並以每分鐘 5°C 之升溫速率，從室溫升至 800°C，觀察其在升溫過程中之重量損失。

3.6 中孔洞材料之 CO₂ 吸附應用測試分析

3.6.1 胺基(TEPA)嫁接中孔顆粒合成

胺基化中孔洞微粒(amine-modified SBA-15、WP-Nano)的製備方法採用本實驗室先前所建立之濕式含浸作為主要改質處理方式【67】，將含胺官能基藥劑分散/嫁接於中孔洞微粒孔洞表面上，改質所使用之含胺官能基藥劑為 Tetraethylenpentamin (TEPA)，改質過程如下：

先將純中孔洞材料進行前處理，於高溫爐乾燥 120°C 持續 0.5 小時，趕出水分與吸附雜質。秤取所需重量之 TEPA 藥劑並溶於 25 ml 之乙醇(95 %)內，持續於室溫中攪拌半小時。再加入 0.5 g 之中孔洞材料(SBA-15 及 WP-Nano)，以迴流方式持續在室溫中攪拌 2 小時後，將溶液於 80°C 下加熱揮發趕出溶劑，再以 110°C 乾燥 2 小時。經改質之樣品，將之取出置入瓶中，於乾燥箱保存。

3.6.2 二氧化碳吸附測試

圖 3.5 為本研究之二氧化碳管柱吸附系統示意圖，表 3-1 為改質吸附材並進行二氧化碳吸附之操作參數。氣體經由質量流量控制在流量 100 ccm 並調整入流之二氧化碳濃度為 10 % 進入已填充好之 TEPA 改質吸附劑之玻璃吸附管柱，於 26 °C 接近室溫之情況下進行吸附反應。由於二氧化碳分析儀所需之總流量為 100 ccm，出流氣體和補充空氣混合後一同進入二氧化碳分析儀。

吸附量計算：

W：吸附容量(mg-CO₂ 氣體/g-吸附材) =

$$\int \frac{(C_0 - C) \times \Delta t \times 44 \times 1000}{0.082 \times (273.15 + T) \times \text{原始樣品克重}}$$

C₀：進流二氧化碳濃度

C：即時偵測之二氧化碳濃度

表 3-1 CO₂ 管柱實驗相關操作參數

實驗參數	基本操作條件
流量	100 ccm
CO ₂ 濃度	10 %
反應溫度	26 °C
改質方法	濕式含浸法
改質量	33 %TEPA
過篩大小	16-30 mesh

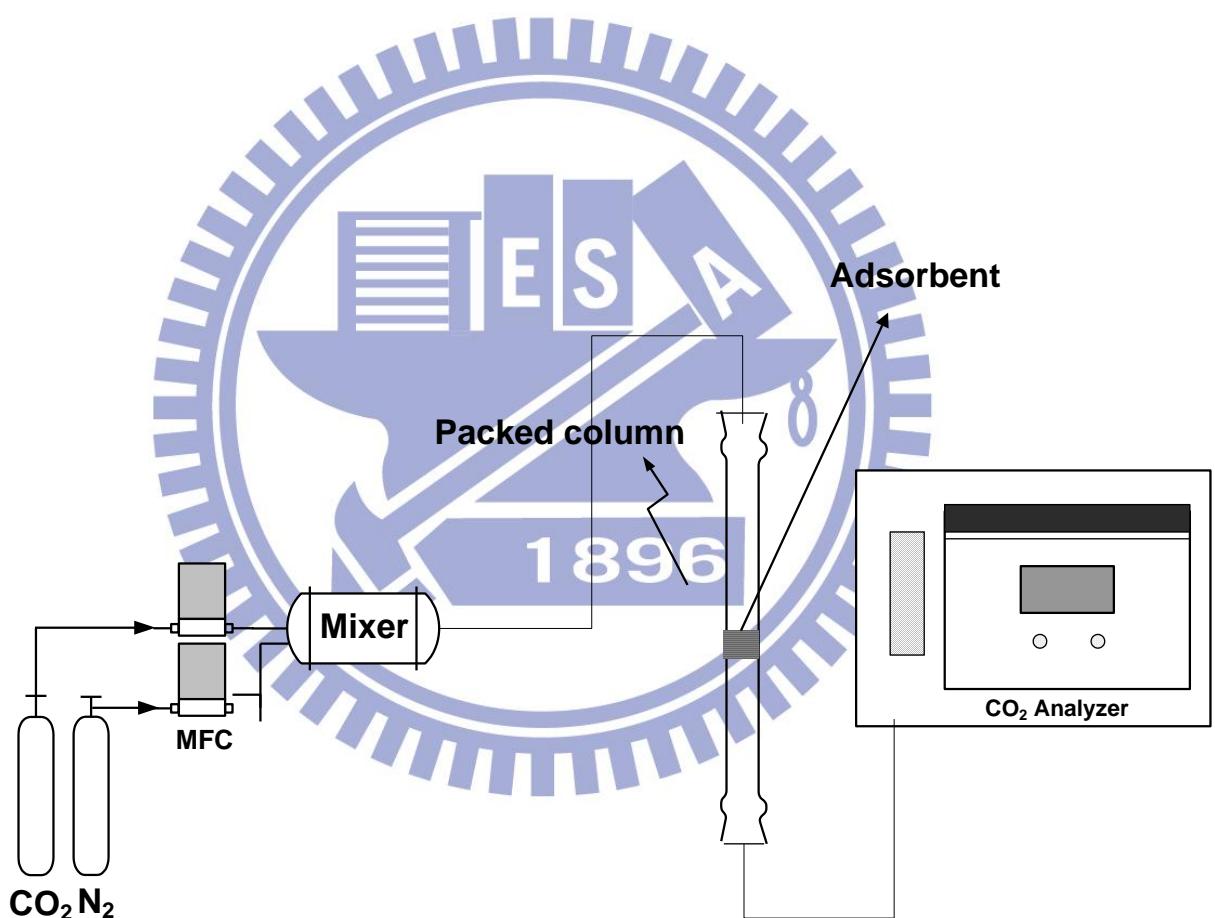


圖 3-5 CO₂ 管柱測試系統

第四章 結果與討論

4.1 粉末特性分析

FTIR

為了解粉末組成特性，則利用傅立葉轉換紅外線穿透光譜(FTIR)進行分析。由圖 4-1 顯示光電廠廢棄物粉末出現了以下之訊號，分別為： N-H (3133cm^{-1}) 【68】、 NH_4^+ (1400cm^{-1}) 【68】、 SiF_6^{2-} (482cm^{-1} 、 742cm^{-1}) 【68】與 Si-O-Si (1106cm^{-1}) 【68】。而光電廠製程中 CVD 機台會產生大量之 NF_3 、 NH_3 及 SiF_4 之廢棄粉末，所以推測圖譜中所出現之訊號可能為 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 和 SiO_2 之混合物。

SEM

圖 4-2 是以 SEM 拍攝之光電廠廢棄粉末顆粒外觀，其外觀呈現約從 $1.5\mu\text{m}\sim5.5\mu\text{m}$ 大小之不規則顆粒狀，而平均顆粒大小為 $2.5\mu\text{m}$ 。

EDS

而另一方面為了解由 CVD 製程中得到之廢棄粉末之元素組成，由圖 4-3 之 EDS 元素分析當中可以觀察出廢棄物粉末顆粒組成主要為四種元素：矽、氧、氮和氟，可以間接證明由光電廠製程中 CVD 產生之廢棄物粉末中所預期得到之元素。因而可以預期可得到含矽之廢棄粉末進行矽氧化中孔洞材料之矽原料，而含氟之元素，也預期能有助於擴大氧化矽中孔洞體積和大小【73】。

ICP-MS 及 TGA

而在光電廠 TFT-LCD 製程之薄膜步驟中，使用了 SiH₄ 進行 CVD 反應，由此製程特性，可知廢棄粉末中含有相當可觀之矽。而經表 4-1 ICP-MS 微量元素測定以及圖 4-4 TGA 鍛燒有機物後，估算出每一單位廢棄粉末中含矽量平均約為 21%，且無含有 Fe 及 Al 等其它金屬離子。此估算用於後續中孔洞合成使用，在廢棄粉末經低溫萃取後得之矽源上澄液後，可用於換算成等量商用化學矽源之用量。

以下為 TGA 鍛燒過程中，飛灰無機物成份之變化方程式【69】



此方程式說明出(NH₄)₂SiF₆ 在溫度約 220-300°C 間會分解成 SiF₆ 之氣體和 NH₄F 之固體；而 NH₄F 固體在 850°C 下會氣化成 NH₄F 氣體，最後剩下 SiO₂ 之固體。而由 TGA 數據顯示，此廢棄粉末為由約 17% 之 SiO₂ 和 83% 之(NH₄)₂SiF₆ 元素所組成。

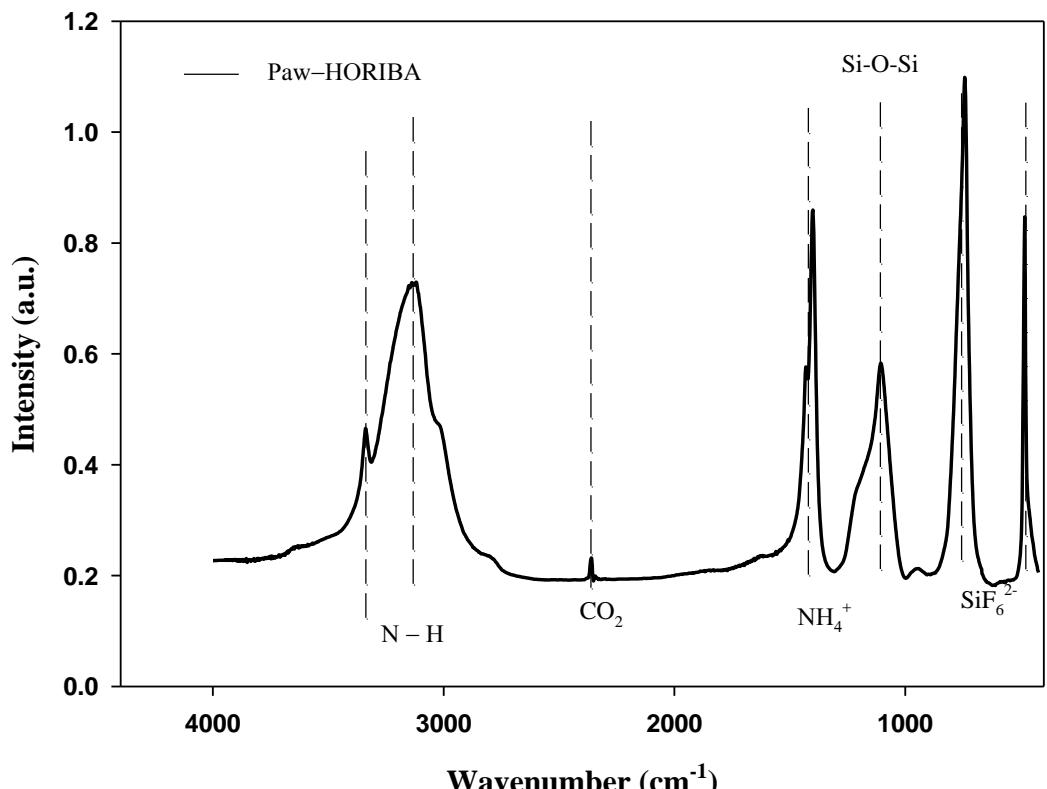


圖 4-1 TFT-CVD 廢棄粉末之傅立葉轉換紅外線穿透光譜

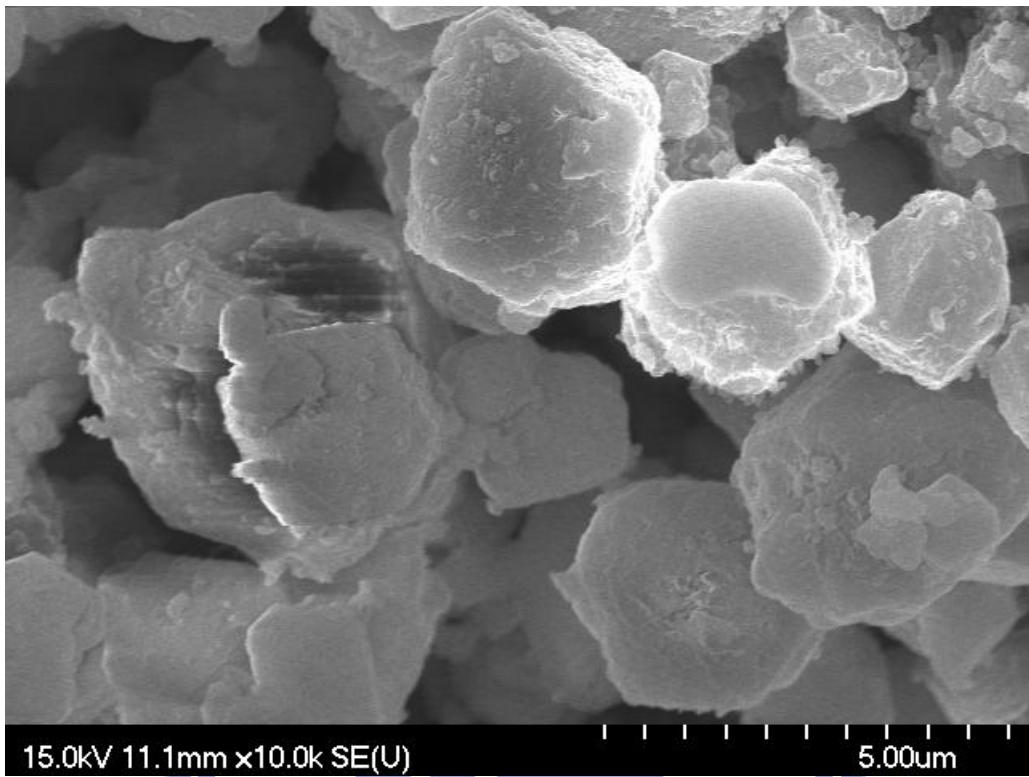


圖 4-2 光電廢棄粉末之 SEM 之外觀圖

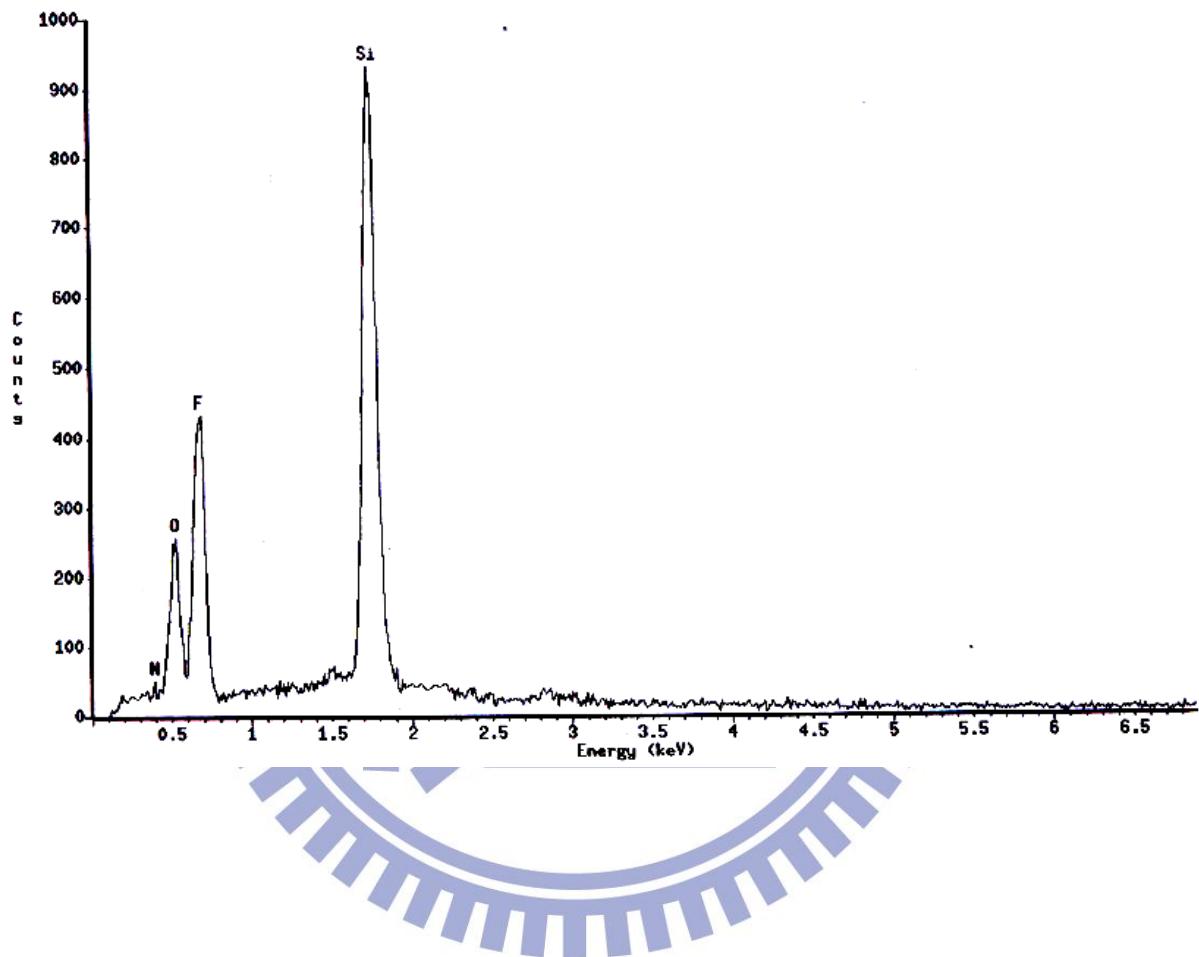
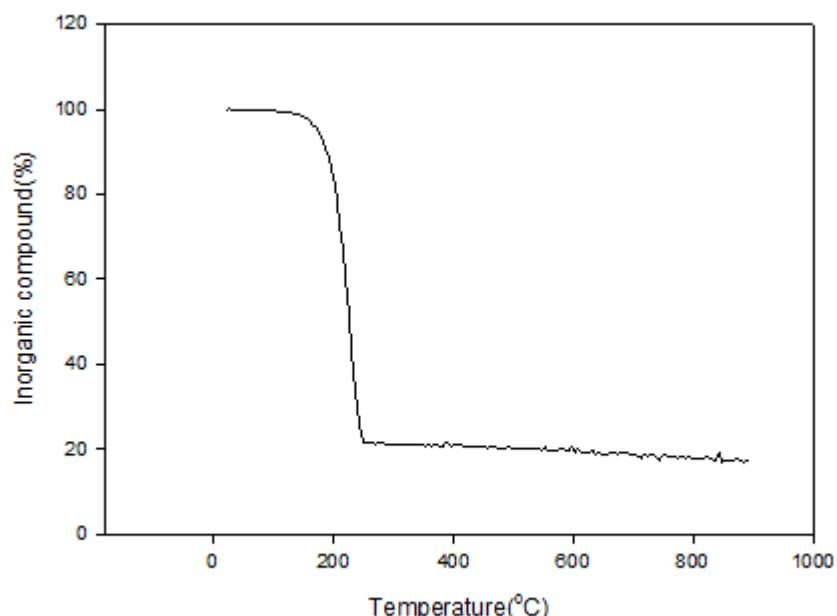


圖 4-3 TFT-CVD 廢棄粉末之元素組成 EDS 分析

表 4-1 TFT-LCD 廢棄粉末之 ICP 含矽比例測定

樣品名稱	Al	Si	Fe
	Wt %	Wt %	Wt %
Waste Powder 1	ND	22.2	ND
Waste Powder 2	ND	22.5	ND
方法偵測極限 (ppm)	5.7	-	2.4




樣品名稱	Si (wt %)
含矽光電廢棄粉末	21.2

圖 4-4 TGA 光電廢棄粉末含矽量測試

4.2 上澄萃取液之含氟量和沉積物元素分析

萃取(依以下之公式)過後之上層液經 IC 儀器偵測後得知含約 1.9% 之氟離子濃度，氟離子之出現應證了薄膜製程 CVD 程序所使用來清洗腔體之 NF_3 。而由圖 4-5 和表 4-2 和表可觀察到，萃取過後之沉積物元素當中，經氫氧化鈉低溫萃取法所得之沉積物訊號當中偵測到約 5% 之含矽元素。上述現象說明了，幾乎已高達 95% 之氧化矽離子已完全從廢棄粉末當中被萃取出來，高純度之含矽上澄液可成為替代化學品之含矽矽源。

以下為萃取過程推測所進行之反應方程式：

萃取方程式



$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 固體和氫氧化鈉反應後會產生 Na_2SiF_6 固體和 NH_3 氣體以及水；而 Na_2SiF_6 固體會水解成 Na^+ 離子和 SiF_6^{2-} 根離子；此 SiF_6^{2-} 根離子會和水分子再結合成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 分子和氟離子以及氫離子；最後 Na^+ 和 F^- 會再結合成 NaF 呈現最後反應，此為萃取過程當中物質之全程反應。

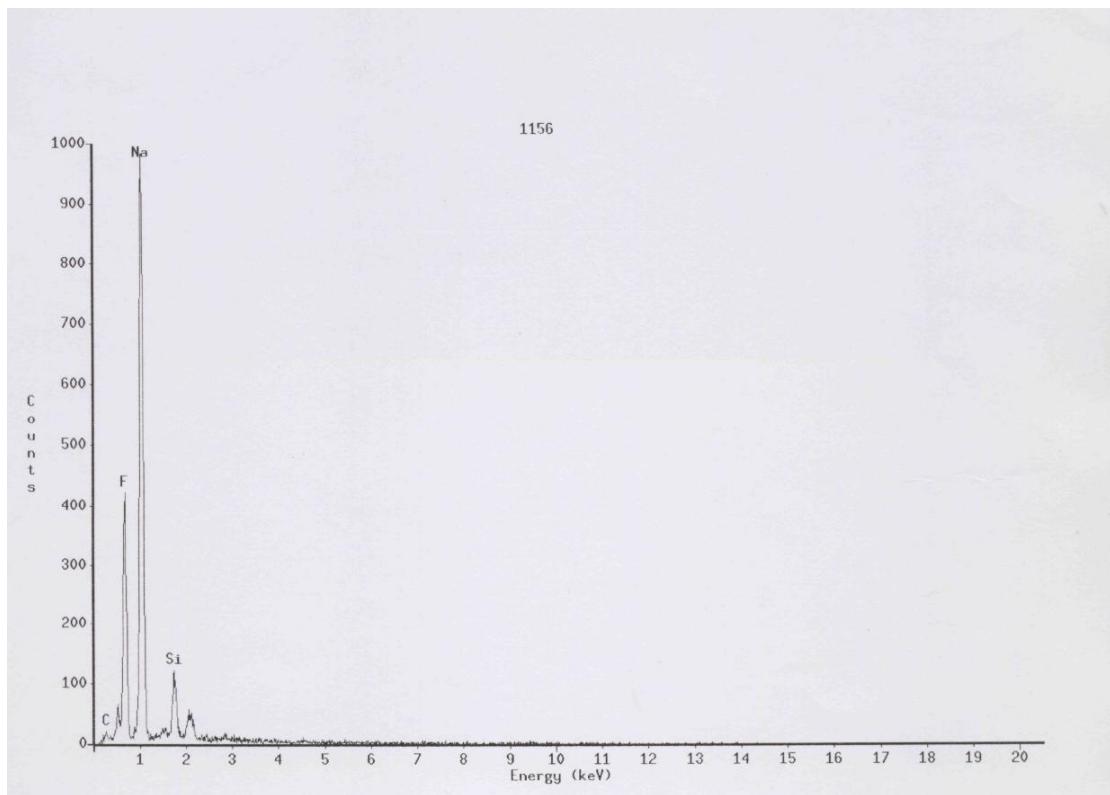


圖 4-5 萃取液之沉積物 SEM-EDS 分析

表 4-2 萃取液之沉積物 SEM-EDS 分析

沉澱物元素分析		
元素	原子數目%	元素重量%
F	36.4	32.32
Na	54.48	58.52
Si	4.14	5.44
O	4.98	3.72

4.3 不同 SBA-15 製備方法之比較

典型 SBA-15 合成方式為將矽酸鈉溶液加入酸中進行聚合反應，再經一段高溫熟化時間後，進行過濾然後鍛燒成中孔洞材料。而本節在典型 SBA-15 合成的過程當中改變不同參數進行混合：SBA-15-EM 為在製成過程當中，使用果汁機將矽酸鈉加在酸中進行快速混合反應，以提高反應速度【70】；而 SBA-15-PSR1【70】【71】也為使用果汁機將矽酸鈉加在酸中混合方式，並同時改變氫離子濃度和矽濃度之比例調整為 1 進行合成【70】【71】；而 SBA-15-Tai 為改變熟化溫度為 30°C 下 16 小時進行反應之合成手法【71】；SBA-15-NCKU 為改變合成時酸性的環境，調整熟化酸鹼值於 pH=5 的環境中所合成之中孔洞材料【65】，此為本研究主要參考之方法。

中孔洞的形成主要是由界面活性劑分子溶於水中形成微胞，而再由矽酸鹽分子固定其微胞，使之形成二氧化矽之中孔洞材料。孔洞結構的良好與孔徑大小，比表面積等物性參數對於後續之吸附與觸媒應用有密切的關係。吸附材質表面孔洞大小和比表面積則影響了吸附氣體擴散進入內孔洞之比例；而吸附材質影響了活性基分佈特性。故此，本研究以合成 SBA-15 為目標，藉由改變合成方法，包括調整參數，如：溫度、pH，來對孔洞結構加以修飾，以達合成較有利進行二氧化碳吸附之中孔洞材料結構。表 4-4 和圖 4-6 顯示不同 SBA-15 製備方法合成出之中孔洞材料結構與孔洞型態。

表 4-4 中 SBA-15-EM【70】以及 SBA-15-PSR1【70】【71】等兩種中孔洞材料，其比表面積分別為 $474\text{ m}^2/\text{g}$ 以及 $621\text{ m}^2/\text{g}$ ，但孔洞體積以及孔徑大小分別為 $0.37\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.47\text{ cm}^3/\text{g}$ 以及 3.3 nm ，顯示此相

同方法調整不同比例之酸性液體和矽源比之結果得知其孔洞尺寸差異不大外，且此孔洞結果相較於典型中孔洞材料 SBA-15 之尺寸較小。

表 4-4 中 SBA-15-Tai【71】中孔洞材料，其比表面積為 $439\text{ m}^2/\text{g}$ ，孔洞體積和孔洞大小分別為 $0.82\text{ cm}^3/\text{g}$ 和 7.0 nm ，為一般典型 SBA-15 之孔洞結構。而在 SBA-15-NCKU-pH2【65】、SBA-15-NCKU-pH3 之中孔洞材料部分，其比表面積分別為 $577\text{ m}^2/\text{g}$ 以及 $969\text{ m}^2/\text{g}$ ，孔洞體積和孔洞大小分別為 $0.89\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.88\text{ cm}^3/\text{g}$ 以及 6 nm 、 5.6 nm ，顯示此種合成方法調高合成時之起始酸合成環境可提高材料之比表面積。由 SBA-15-Tai、SBA-15-NCKU-pH3 以及 SBA-15-NCKU-pH2 之中孔洞可觀察出，其孔洞大小和孔洞體積大於典型 SBA-15 之結構。

因此本實驗以大孔洞體積和孔洞尺寸之中孔洞材料 SBA-15-NCKU-pH2【65】，進行後續 TEPA 胺基嫁接，預期與理論之大孔洞體積和大孔洞尺寸特性下可嫁接較多之胺基分子，且此材料特性有助於氣體擴散，進而有助於二氧化碳氣體之捕捉。而在進行胺基改質時，發現氮氣吸脫附曲線圖 4-6 呈現非典型第四型，即其尾段之氮氣吸脫附曲線未達一平緩區段時，進行 TEPA 胺基時，會有不容易嫁接於孔洞材料上之情形發生，如表 4-3 所示，推測可能之原因為：孔洞為顆粒內之孔洞結構，相較於孔洞為顆粒間之結構較易於胺基之嫁接。

因此，由上述結果可知，孔洞大小、孔洞體積與孔洞結構為顆粒內結構之中孔洞材料，與本研究選擇中孔洞材料是否適合作為後續二氧化矽吸附應用之二氧化矽胺基載體有密切之考量。因此綜合其考量，本研究則選擇以測試之中孔洞材料中選擇較高孔洞大小和孔洞體積，以及同時為顆粒內結構之中孔洞材料 SBA-15-NCKU-pH2 為主要合成方法。

表 4-3 胺基嫁接中孔洞材料量

樣品名	理論胺基嫁接量 (0.25g TEPA/(0.5 Sample+0.25 TEPA))	實際胺基嫁接量 (秤重)
SBA-15-EM	0.25	0.25
SBA-15-PSR1	0.25	0.25
SBA-15-Tai	0.25	~0.1
SBA-15-NCKU-pH3	0.25	~0.1
SBA-15-NCKU-pH2	0.25	0.25

表 4-4 不同 SBA-15 製備方法之中孔洞材料結構

Sample name	S_{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	D _{p,BJH} (nm)
SBA-15-EM	474	0.37	3.3
SBA-15-PSR1	621	0.47	3.3
SBA-15-Tai	439	0.82	7.0
SBA-15-NCKU-pH3	969	0.88	6.0
SBA-15-NCKU-pH2	577	0.89	5.6

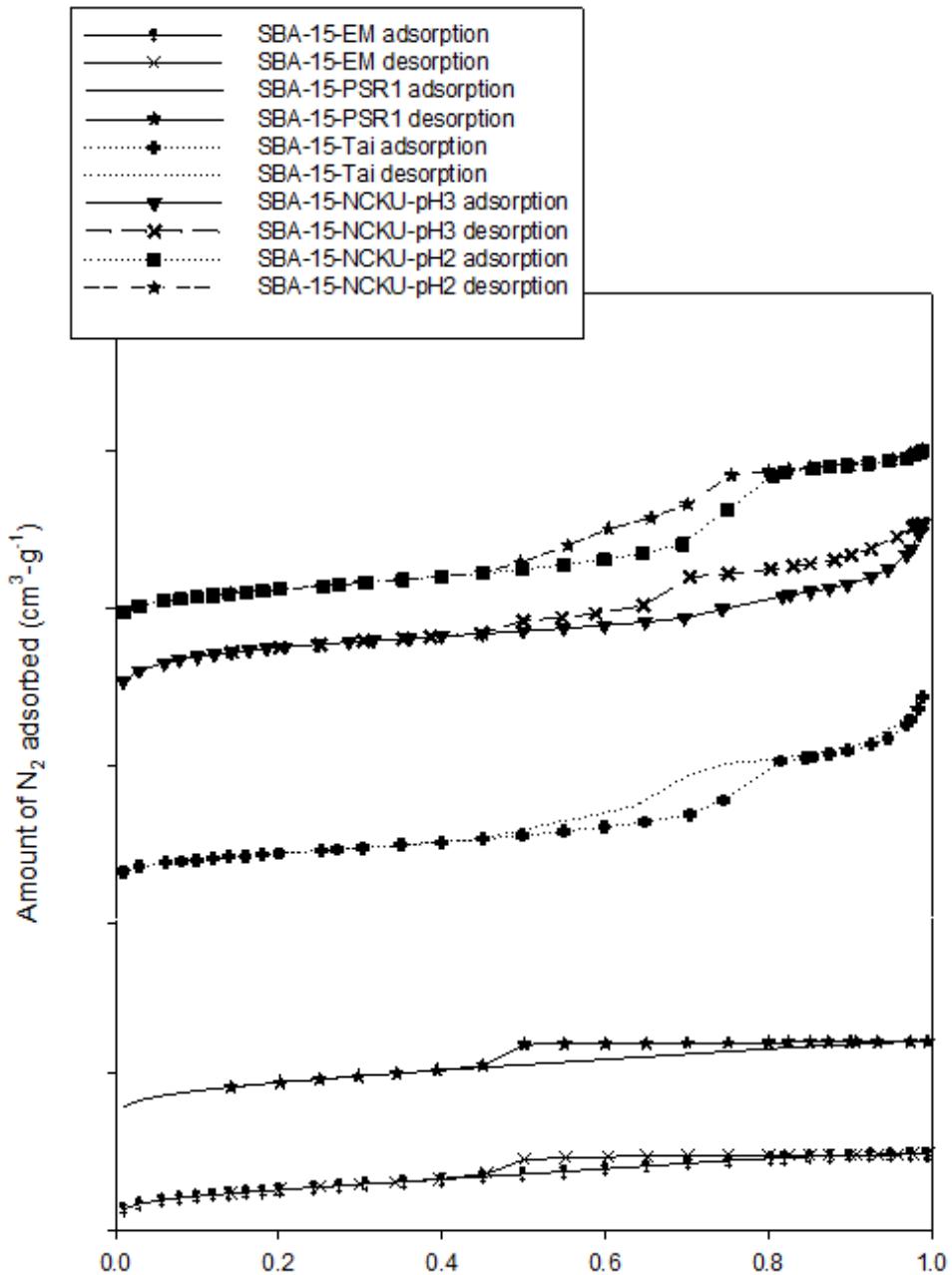


圖 4-6 不同 SBA-15 製備方法之中孔洞氮氣吸脫附曲線圖

4.4 中孔洞材料特性比較

4.4.1 不同 P123/Si 莫耳比例對中孔洞顆粒之影響

不同 P123/Si 莫耳比例之中孔洞顆粒對氮氣吸附行為之影響

圖 4-7 為本研究所製備之中孔洞顆粒對氮氣吸附之等溫吸脫附曲線圖。以 P123/Si 莫耳係數比 0.01、0.02 所合成之 WP-Nano 樣品，其吸附曲線對照 IUPAC 所定義物理等溫吸附曲線之形式，可得知屬於 type IV 型之等溫曲線。此代表著中孔洞物質之吸附型態，由於壓力增加時氣體分子會在孔洞中開始凝結而有毛細現象產生，使得吸附量快速上升並伴隨著一些遲滯迴圈現象(hysteresis loop)，此現象亦可由圖 4-7 中所示觀察到。

不同 P123/Si 莫耳比例對比表面積、孔洞體積和孔洞大小之影響

製備中孔洞材料之過程中，調整前驅液之含氧化矽量和界面活性劑的比例為影響中孔洞材料結構之重要參數。所以，本研究在前一節中選擇較適合之中孔洞結構樣品下，參照文獻【72】提供之建議界面活性劑和矽源之莫耳比例進行材料之合成，藉由改變界面活性劑的濃度來對孔洞結構加以調整。此一小節以界面活性劑對矽源之莫耳比值(P123/Si 莫耳比)為主要探討的目標。為方便表示所製備之中孔洞材料，以 P123/Si 莫耳比之數字標示在中孔洞材料後方，以顯示差異。例如，WP-Nano-0.01 代表以 P123 對矽源之莫耳比值為 0.01 之前驅液濃度，所生成之中孔洞材料。

表 4-5 列出了不同 P123/Si 莫耳係數比所合成之 WP-Nano 中孔洞顆粒的比表面積、孔洞體積和孔洞大小。所合成的樣品其比表面積變化由 436 到 661 m^2/g ；至於孔洞體積部分的變化由 1.4 到 1.5 m^3/g ，

產生相對莫耳比例係數 0.01 較高之比表面積和孔洞體積為係數 0.02，此莫耳係數比位於文獻中所提到較佳 P123/Si 莫耳係數比範圍 0.013~0.022【72】間。

而在中孔洞的孔徑分佈部分，其 BJH 平均孔徑大小則隨著 P123/Si 莫耳係數比的上升而減少，如表 4-5 和圖 4-8 所示，其孔徑變化量 WP-Nano 分別由 12.5 縮減為 9.1 nm；而在孔洞均勻度上，WP-Nano 則隨著 P123/Si 比例提高孔洞均勻度也相對提高。

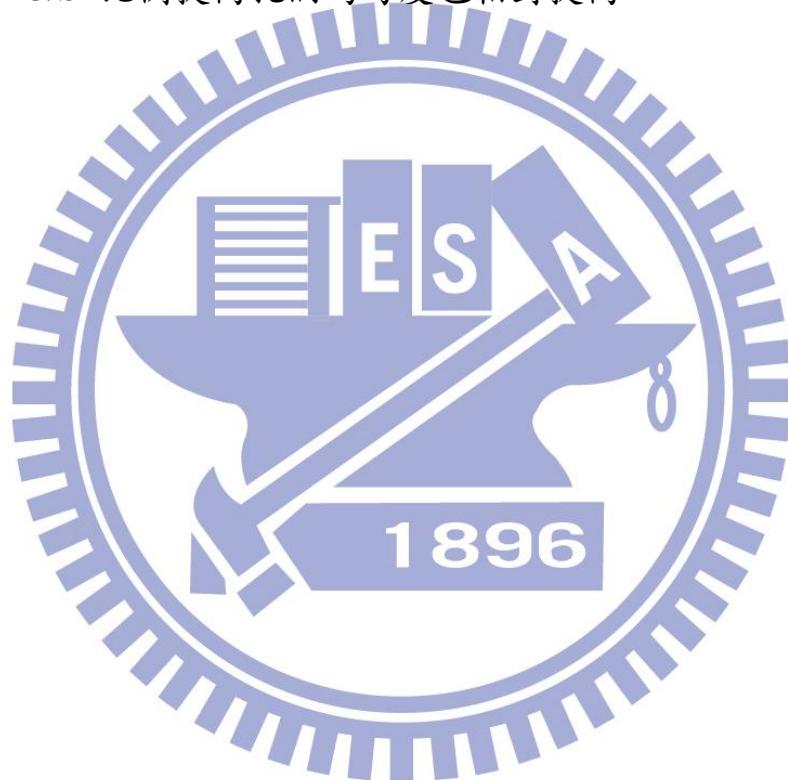


表 4-5 不同 P123/Si 孔洞顆粒之比表面積、孔洞體積和孔洞大小

Sample name	S_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	$D_{p,BJH}$ (nm)
WP-Nano-0.01	436	1.40	12.5
WP-Nano-0.02	661	1.50	9.1

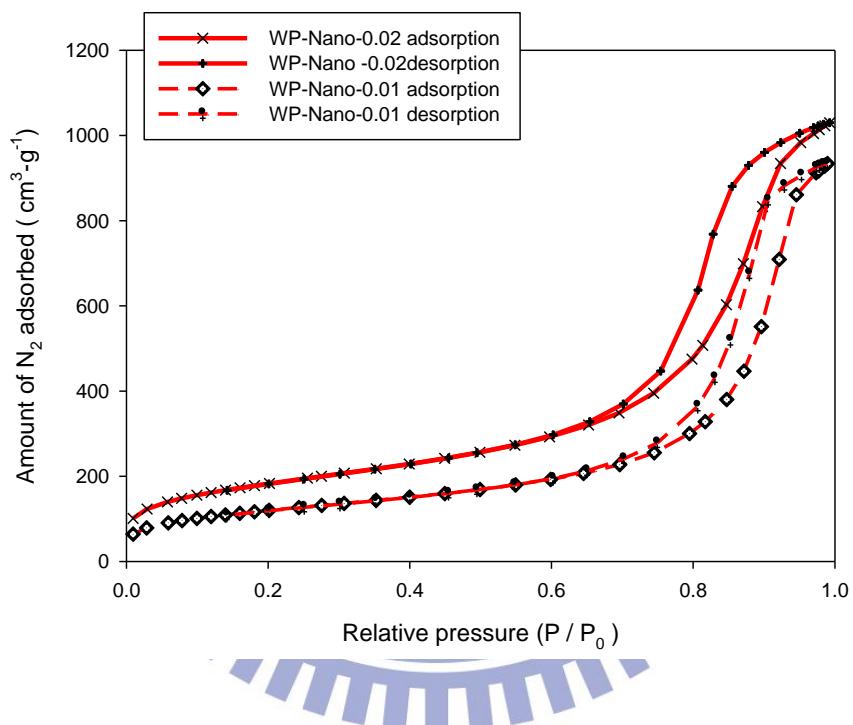


圖 4-7 不同 P123/Si 比例合成中孔洞顆粒對氮氣吸附之等溫吸脫附曲
線圖

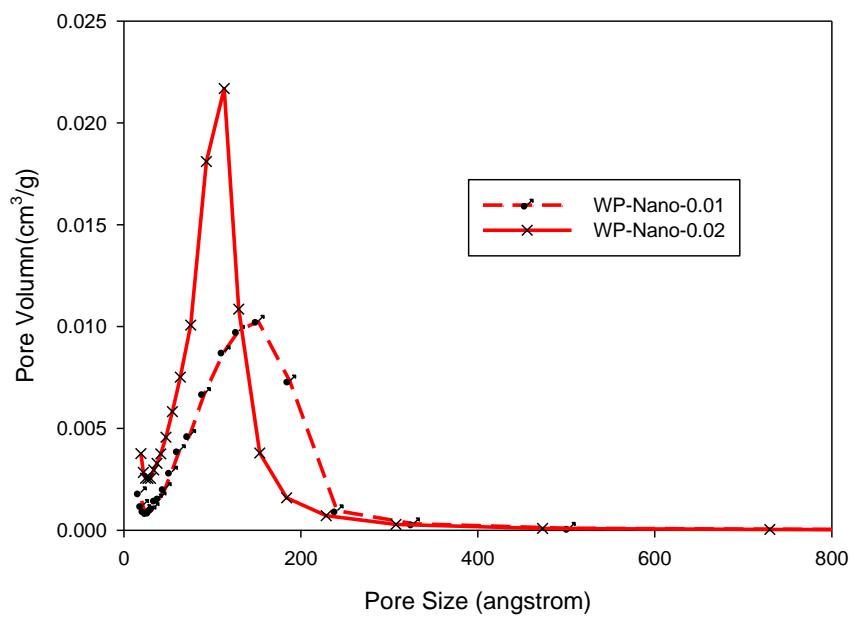


圖 4-8 不同 P123/Si 比例合成之中孔洞顆粒(WP-Nano)孔徑分佈圖

4.4.2 SBA-15-0.02 及 WP-Nano-0.02 之表面特性比較

SEM 分析

本研究製備之中孔洞材料皆於酸性($\text{pH}=2$)的環境下進行合成，並調整 pH 到 5 的狀況下，以加速矽酸鈉聚合反應的速度以減少材料製備的天數。

圖 4-9 a 和 b 是以 SEM 拍攝之中孔洞材料外觀。圖 4-9a 和傳統使用非離子型界面活性劑合成中孔洞材料所呈現的不規則表面顆粒外觀【73】相同；而圖 b 有別於低 $\text{F/Si}=0.09$ 【73】合成的中孔洞材料所顯現的蕈狀外觀，在較高 F/Si 比 $\text{F/Si}=1.5$ 使用非離子型界面活性劑合成中孔洞材料所呈現的外觀，其外觀也為不規則顆粒狀。

中孔洞顆粒對氮氣吸附行為之影響

圖 4-10 為中孔洞材料 SBA-15-0.02 和 WP-Nano-0.02 分子篩對氮氣吸附之等溫吸脫附曲線圖。兩者樣品之吸脫附曲線圖對照 IUPAC 所定義物理等溫吸附曲線之形式，可得知屬於 typeIV 型之等溫線。此代表著中孔洞物質之吸附型態。由於壓力增加時氣體分子會在孔洞中開始凝結而有毛細現象產生，使得吸附量快速上升並且分別在 0.5~0.8 以及 0.7~0.9 之間出現遲滯迴圈現象(hysteresis loop)，而 WP-Nano-0.02 相對於 SBA-15-0.02 出現較為陡峭之遲滯迴圈現象，反應出其為一均勻孔徑分佈之材料。

表 4-6 及圖 4-11 列出了中孔洞材料 SBA-15-0.02 和 WP-Nano-0.02 分子篩表面物理特性，包含比表面積，BJH 孔洞孔徑，孔洞體積以及晶格間距。原使用純化學品矽源合成之 SBA-15-0.02，在經低溫萃取

法替換矽源合成中孔洞材料 WP-Nano-0.02 後其比表面積可達 $661\text{ m}^2/\text{g}$ ，略低於 SBA-15 分子篩的 $730\text{ m}^2/\text{g}$ ，而在孔洞體積大小方面，則為 $1.5\text{ m}^3/\text{g}$ ，大於 SBA-15-0.02 分子篩的 $0.8\text{ m}^3/\text{g}$ ，而在孔洞孔徑大小方面，則為 9.1 nm ，大於 SBA-15-0.02 分子篩的 4.6 nm ，均落在中孔洞規範大小內。推測此現象原因為加入含氟離子之上澄液體，此氟離子會取代矽酸鹽中 O-H 鍵形成 Si-F 鍵結，降低 O-H 基之數量，同時表示減少 SiH_3OH 基的量，因此產生矽酸鹽聚合物較難深入到材料親水性外殼之現象，所以微胞孔徑尺寸因而變大【73】，進而合成出相較於使用化學品較大之孔洞體積和孔洞大小的中孔洞奈米材料。

XRD 結果

圖 4-12 為 X 射線粉體繞射分析圖譜，圖譜中可發現 SBA-15-0.02 和 WP-Nano-0.02 分子篩於繞射角約 $0.5^\circ\sim1^\circ$ 的位置存有一明顯低繞射波峰，係為(100)方位之光譜【74】【75】。在 X 射線粉體繞射分析圖譜亦發現，中孔洞材料 SBA-15 和 WP-Nano 其繞射波峰位置大致相同，顯示其晶格間距(d-spacing)，此應指為孔洞中心到臨近孔洞中心之間距也大致相同。

TEM 分析

而本研究室使用之低溫萃取方法合成之 WP-Nano 材料，推測因採用較少量之氫氧化納進行萃取，所以得到較粗大顆粒之矽酸鈉分子，而合成之材料經由 TEM 分析樣品 WP-Nano，圖 4-13a 和 4-13b 結果顯示材料為一有孔之中孔材料。

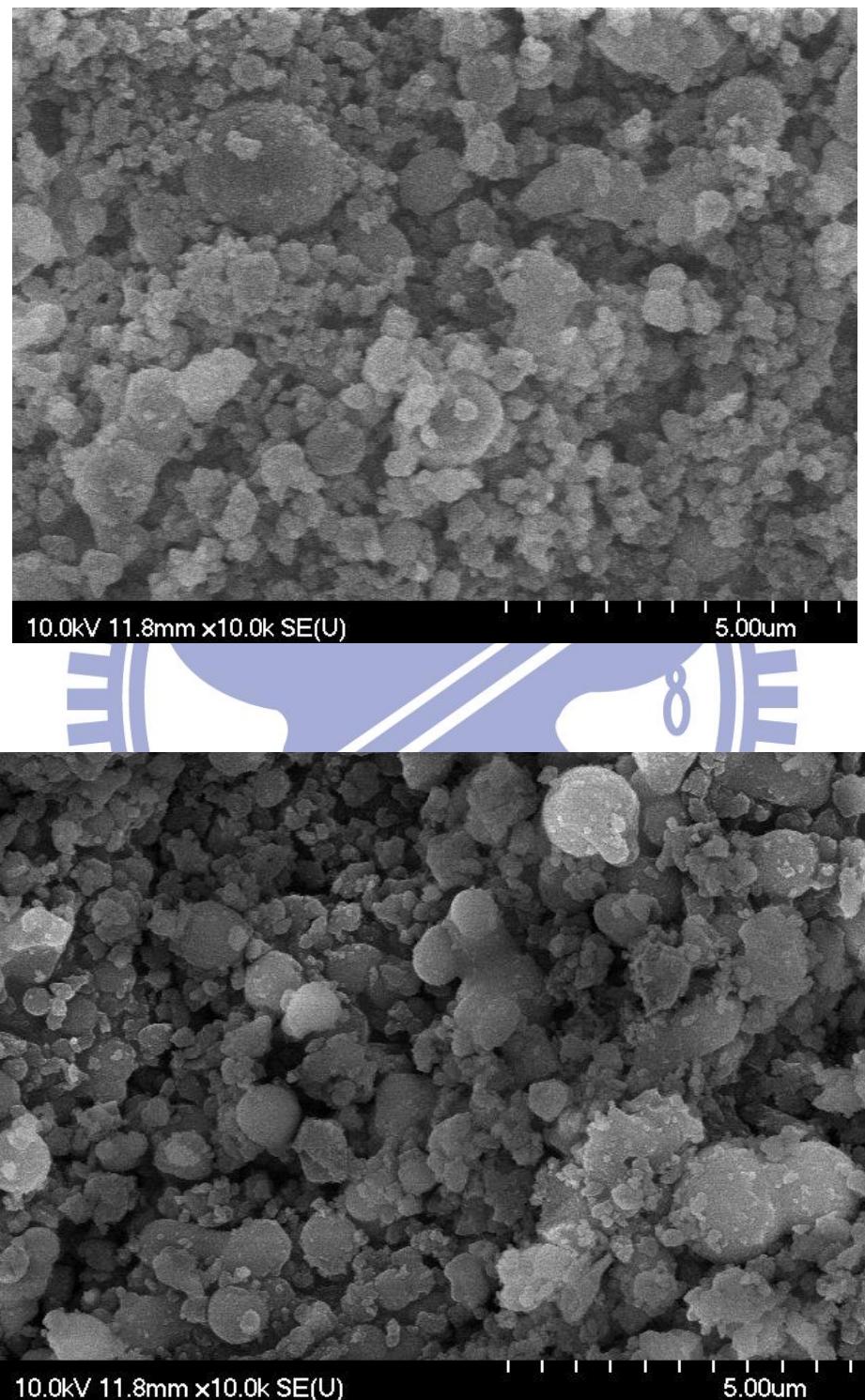


圖 4-9 (a)SBA-15-0.02 和(b)WP-Nano-0.02 之 SEM 表面外觀相片

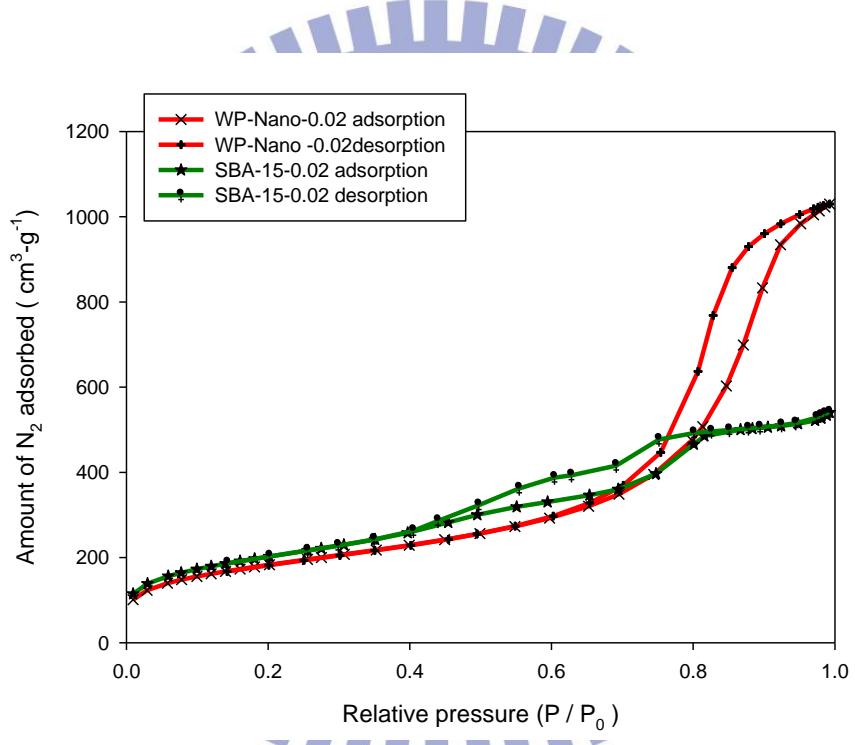


圖 4-10 化學矽源和廢棄物萃取矽源合成之中孔洞顆粒對氮氣吸附之等溫吸脫附曲線圖

表 4-6 不同矽源合成中孔洞顆粒之比表面積、孔洞體積和孔洞大小

Sample name	S_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	D_p, BJH (nm)
SBA-15-0.02	730	0.80	4.6
WP-Nano-0.02	661	1.50	9.1

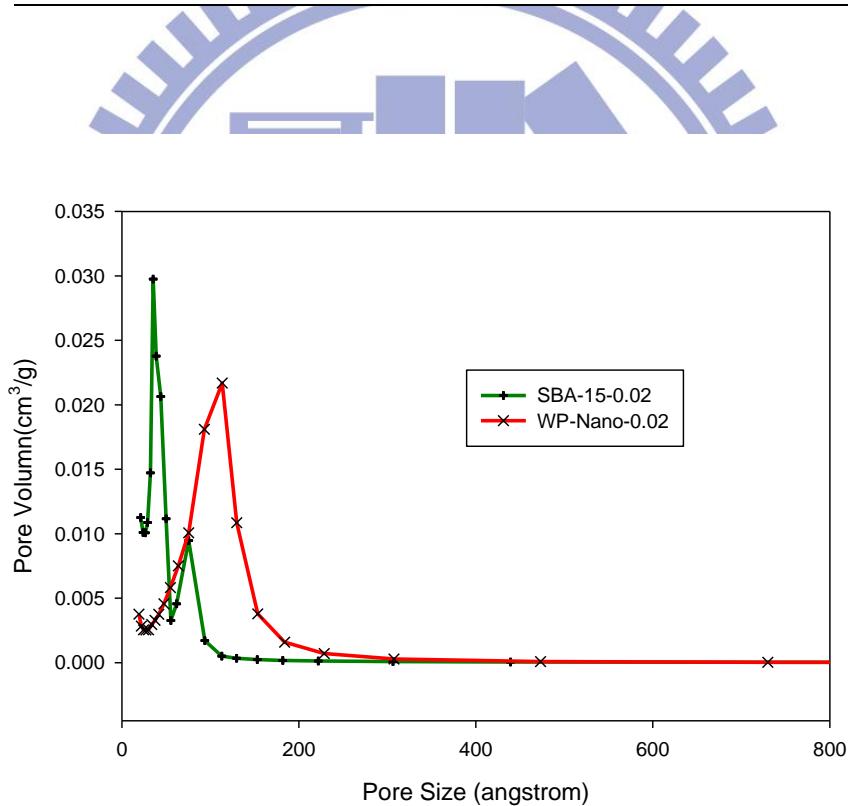
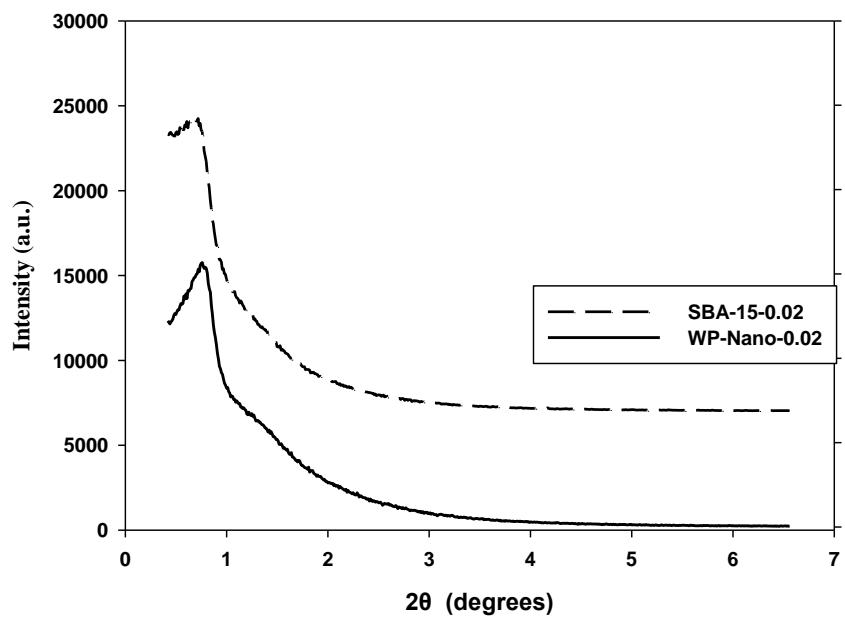


圖 4-11 不同矽源合成之中孔洞顆粒(WP-Nano 和 SBA-15)孔徑分佈圖



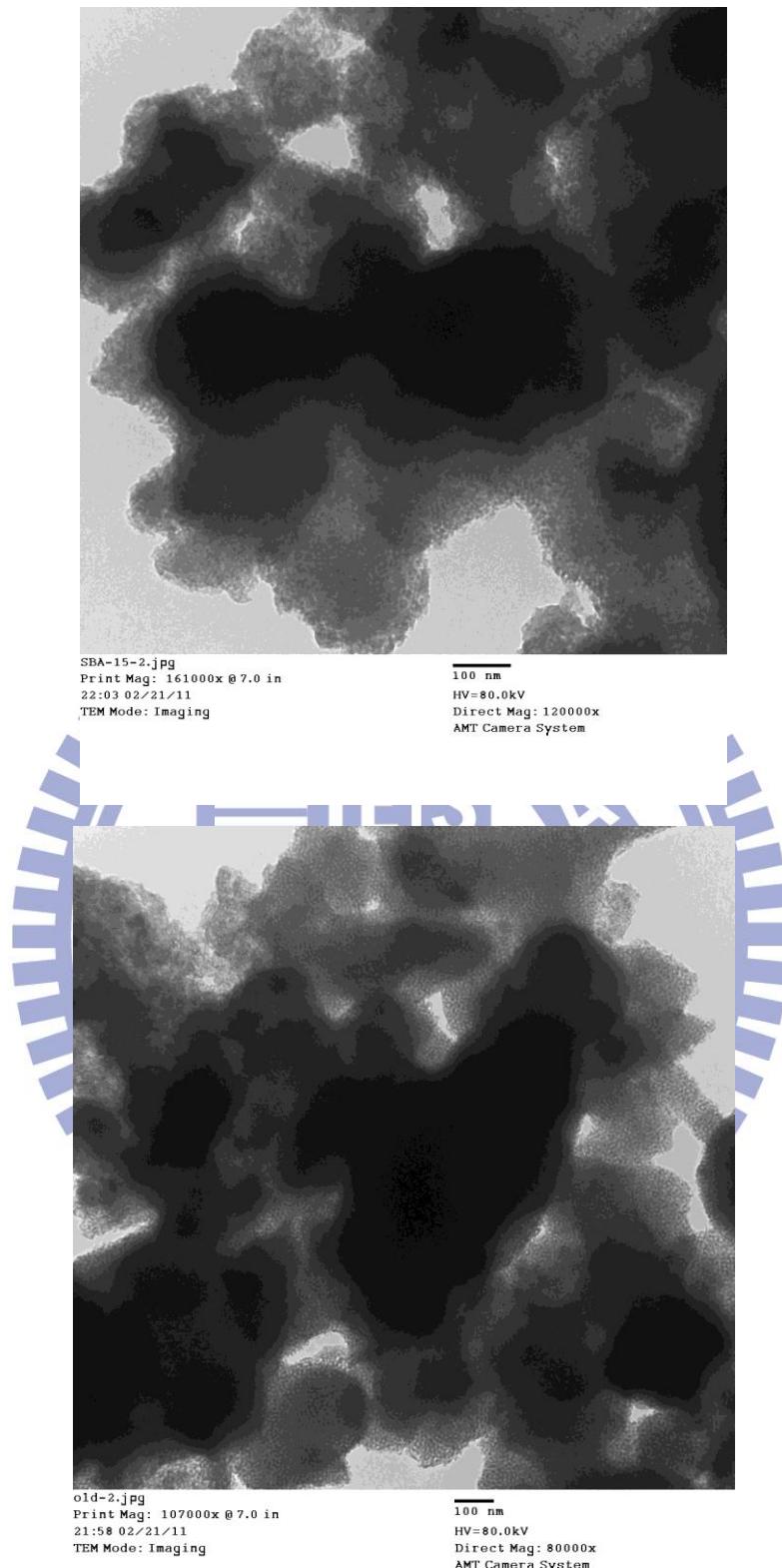


圖 4-13 含矽純化學品以及廢棄粉末為矽源之中孔洞材料 TEM 相片

(a) SBA-15-0.02 (b) WP-Nano-0.02

4.5 氨基化中孔洞顆粒：CO₂吸附量測試比較

本研究所合成之中孔洞顆粒乃是一新型中孔洞材料，至今仍無任何相關使用光電廠廢棄粉末進行類 SBA-15 中孔洞顆粒合成及應用至溫室氣體捕捉等相關文獻，故此本章節研究利用此中孔洞顆粒於表面上分別以傳統式含浸方法，來負載產生含氨基之新型中孔洞吸附材料，並應用於目前二氧化碳氣之捕捉，探討此材料結構相對於單純使用化學品合成之變化。

表 4-7 為使用 33 % TEPA 改質之中孔洞顆粒應用至 CO₂吸附上之測試如圖 4-14 所示，此部分吸附系統係以填充管柱進行，所採用之測試條件為 10 % 之二氧化碳作為進流濃度，吸附溫度控制在 25 °C ± 5 °C 附近，系統流量為 100 ccm。在進行吸附分析前，先行將吸附劑及管柱以 130 °C 加熱前處理，並同時通入 N₂ 除氣。吸附量之計算則是將每次吸附測試之破出曲線面積所得知總量，扣除空白值(空床實驗所得之破出面積換算之二氧化碳總量)，即可得知。

圖 4-14 是以 33 % TEPA 之含浸比例所合成之氨基中孔洞顆粒對二氧化碳之吸附量變化，改質之中孔洞顆粒 TEPA/SBA-15-0.01、TEPA/SBA-15-0.02、TEPA/WP-Nano-0.01 相對於 TEPA/WP-Nano-0.02 樣品之二氧化碳飽和吸附量比較。由圖 4-14 和表 4-6 可觀察出 TEPA/SBA-15-0.01 和 TEPA/WP-Nano-0.01 分別之二氧化碳吸附量為 58 mg/g 和 52 mg/g，相對於 TEPA/WP-Nano-0.02 之 80 mg/g 來的少，推測可能之原因為 TEPA/SBA-15-0.01 和 TEPA/WP-Nano-0.01 比表面積比較小，可承載之胺官能基數量降低。而 TEPA/SBA-15-0.01 之二氧化碳吸附量為 58 mg/g 及 TEPA/SBA-15-0.02 之二氧化碳吸附量為

61 mg/g，相對於 TEPA/WP-Nano-0.02 之二氣化碳吸附量 80 mg/g 來的少，推測可能之原因為，前兩種樣品孔洞體積和孔洞平均孔徑較小，相較於大孔徑之 WP-Nano-0.02 之孔洞結構特性較不易使二氣化碳氣體分子在內部擴散。而單就 TEPA/WP-Nano-0.02 二氣化碳飽和吸附量(80 mg CO₂/ g adsorbent)相較於 TEPA/SBA-15-0.02(661 mg CO₂/ g adsorbent)來比較，TEPA/WP-Nano 優於 SBA-15-0.02 樣品之原因，歸納可能之結論為在超過比表面積約 600 cm² 之高比表面積下(SBA-15-0.02 為 730 m²/g，WP-Nano-0.02 為 661 m²/g)，大孔洞體積(SBA-15-0.02 為 0.8 cm³/g，WP-Nano-0.02 為 1.5 cm³/g)和大孔洞尺寸(SBA-15-0.02 為 4.6 nm，WP-Nano-0.02 為 9.1 nm)之中孔洞材料之結構可能可以容納較多之胺基分子，且其大孔徑之特性也能提高氣體在孔洞體內擴散之容易度，有助於後續二氣化碳之吸附。

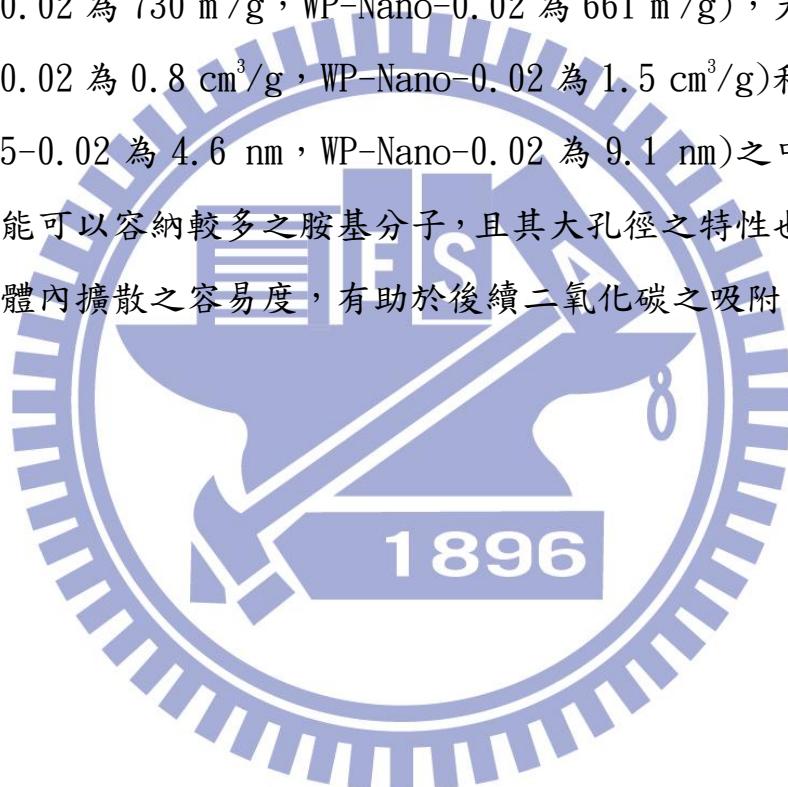


表 4-7 不同 P123/Si 之中孔洞材料結構

Sample name	S_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	$D_{p,BJH}$ (nm)	CO_2 (mg/g)
TEPA/SBA-15-0.01	460	0.67	5.6	58
TEPA/SBA-15-0.02	730	0.80	4.6	61
TEPA/WP-Nano-0.01	436	1.4	12.5	52
TEPA/WP-Nano-0.02	661	1.50	9.1	80

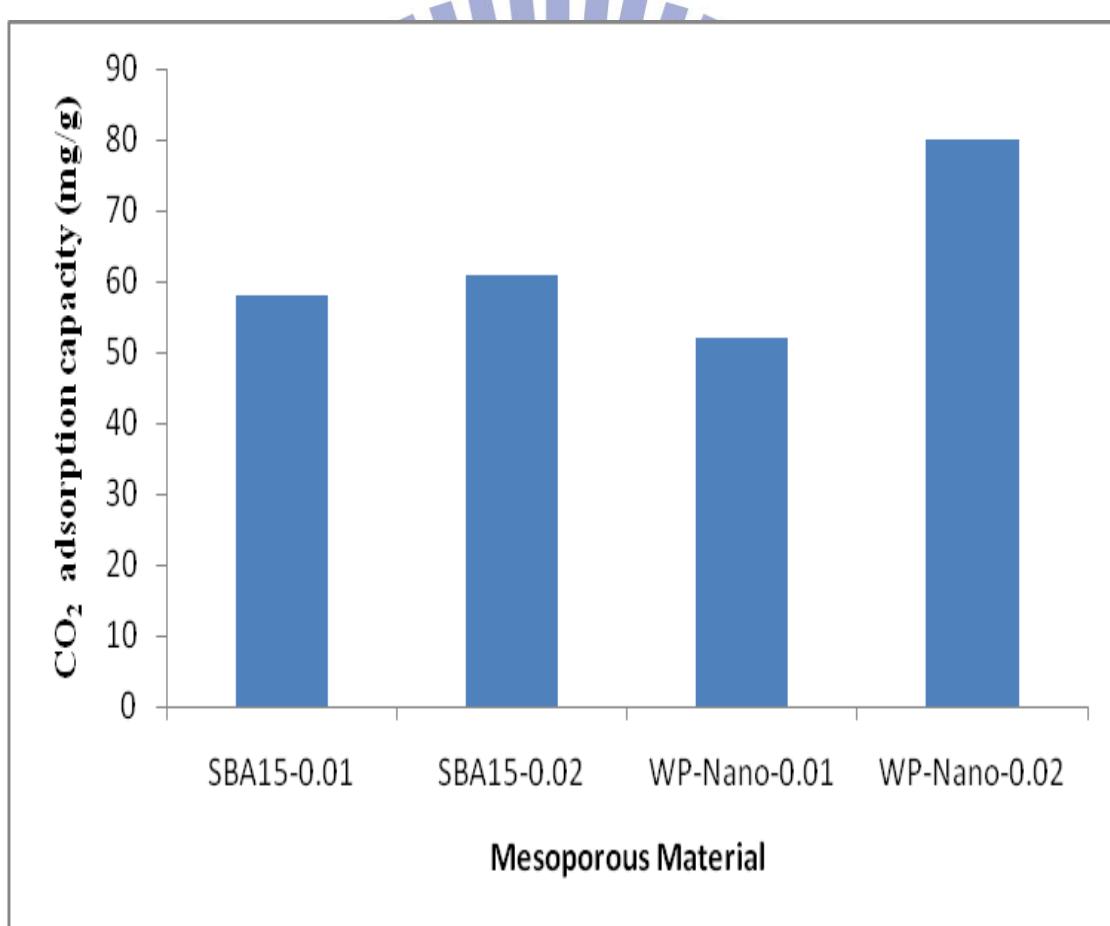


圖 4-14 不同 P123/Si 中孔洞顆粒材吸附二氧化碳之比較

4.6 中孔洞材料均勻孔徑強度對二氣化碳吸附之影響

此節為表述孔洞均勻強度在二氣化碳吸附上之表現，分別合成 MCM-41 和 SBA-15-1in 兩種均為單一均勻孔徑分佈之中孔洞材料進行二氣化碳吸附，而後探討吸附量對於孔洞分佈之關係。MCM-41 為一使用陽離子界面活性劑和 TEOS 砂源合成之中孔洞材料，而 SBA-15-1in 為典型 SBA-15 於酸性之環境下進行之合成中孔洞材料，但於典型 SBA-15 合成手法之差異於為在常溫 30°C 之下進行 3 天熟化反應。

為了解均勻孔徑強度對中孔洞顆粒在二氣化碳吸附應用上之影響，本研究分別以單一均勻孔徑分佈之中孔洞材料先進行 33% TEPA 胺基改質，除了上節合成之中孔洞材料 WP-Nano-0.02 外，另行加入常見之中孔洞材料 MCM-41 和另一個也是單一均勻孔徑分佈之中孔洞材料 SBA-15-1in，然後使用 10% 二氣化碳進流濃度進行吸附試驗。

由表 4-8 和圖 4-15 得知，對於 TEPA/MCM-41 和 TEPA/WP-Nano-0.02 樣品而言，MCM-41 相對於 WP-Nano 有較高之孔洞強度，而在進行二氣化碳吸附測試時候，結果顯示 TEPA/MCM-41 有達 71 mg/g 之吸附量，而 TEPA/WP-Nano-0.02 為 80 mg/g 之吸附量，可以發現此兩種中孔洞樣品在進行二氣化碳吸附測試後，均勻孔徑強度較大之 MCM-41 相對於 WP-Nano-0.02 在吸附量並未因此有較好的吸附量，顯示此參數對二氣化碳吸附量上之影響並沒有很大的關聯性。

而此實驗再加入 TEPA/SBA-15-1in 中孔洞材料樣品進行二氣化碳吸附，由表 4-7 和圖 4-15 發現 TEPA/SBA-15-1in 相對於

TEPA/WP-Nano-0.02 而言，可以發現此兩種中孔洞樣品之比表面積比較相近約為 $660 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而在材料均勻孔徑強度方面，SBA-15-1in 之孔洞材料大於 WP-Nano-0.02 之樣品，但在二氧化碳吸附量上此兩種樣品分別為 80 mg/g 和 33 mg/g ，此兩種中孔洞材料在經胺基嫁接中孔洞改質後進行二氧化碳吸附結果，顯示出較高孔洞強度 SBA-15-1in 並未具有比較好的吸附結果。綜合以上二氧化碳吸附結果之數據中發現，推測孔洞強度相對於其他參數條件可能並非為一顯著之因素。



表 4-8 MCM-14、SBA-15-lin 和 WP-Nano-0.02 之孔洞結構與二氣化碳
吸附量

Sample name	S_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	D_p, BJH (nm)	CO_2 (mg/g)
TEPA/SBA-15-lin	666	0.46	3.9	33
TEPA/WP-Nano-0.02	661	1.50	9.1	80
TEPA/MCM-41	1064	0.97	2.7	71

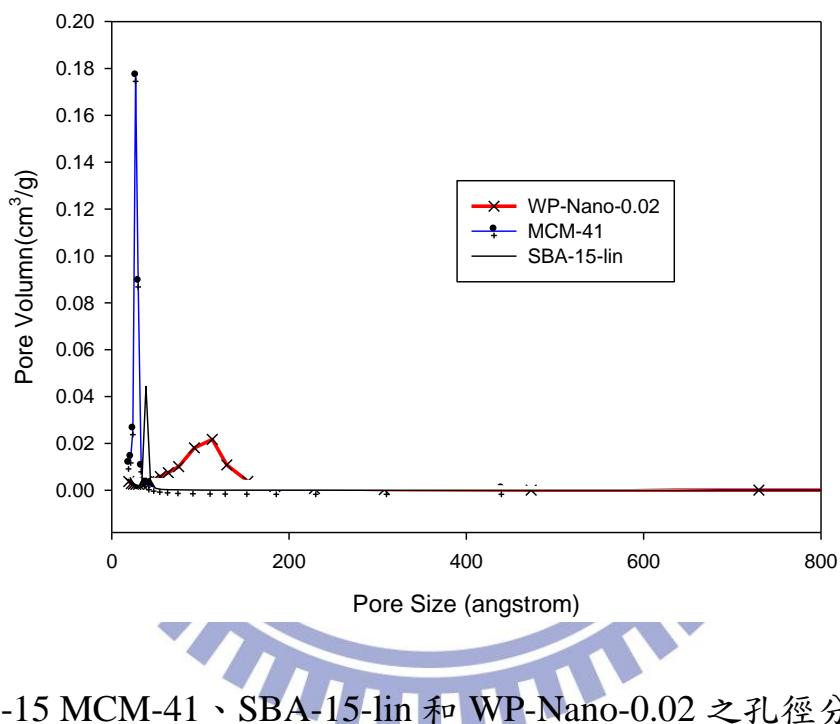


圖 4-15 MCM-41、SBA-15-lin 和 WP-Nano-0.02 之孔徑分佈圖

4.7 成本效益分析表

表 4-9 與表 4-10 為中孔洞顆粒 SBA-15-0.01、SBA-15-0.02、WP-Nano-0.01、WP-Nano-0.02 及 MCM-41 之試藥級和工業級成本比較。由結果發現，SBA-15-0.01、SBA-15-0.02、WP-Nano-0.01、WP-Nano-0.02 及 MCM-41 在單位公克中孔洞材料進行二氧化碳吸附後其飽和吸附量分別為 58、61、52、80 與 71($\text{mg CO}_2/\text{g adsorbent}$)。然而，本研究之研究重心在於對環境友善及富含經濟效益之考量前提下，進行化學品之成本估算。

MCM-41 雖然在二氧化碳吸附量上相對於其他中孔洞材料有相當之吸附效果，但由於矽烷基化學品與烷基類界面活性劑價格昂貴，使其合成成本初估大約 32 (NTD/g adsorbent)、相對使用價格較便宜之中性界面活性劑合成之 SBA-15-0.01(9.1 NTD/g adsorbent)氧化矽材高出約四倍之成本，及相較於使用較高 P123/Si 莫耳係數比 0.02 合成之 SBA-15-0.02 氧化矽材料高出約二點六倍之成本；此外，由於環境因素及廢棄物再利用之考量，本研究使用 TFT-LCD 光電面板廠之二氧化矽粉末廢棄物在萃取處理後取得之無機矽源，將其應用在與中性界面活性劑之中孔洞無機模板-有機矽源合成反應中，使其 WP-Nano-0.02 材料合成成本可更進一步降低至 7.69 (NTD/g adsorbent)，為 SBA-15-0.02 的 60 %，MCM-41 的 24.6 %。

進一步的在 WP-Nano 材料合成上做成本減省之考量，因為 NaOH 為材料合成成本中占約 50% 之花費，所以若使用工業級氫氧化鈉大量取代萃取過程中所需之試藥級之氫氧化鈉，預估可大幅降低成本，使 WP-Nano-0.01 之氧化矽材料成本可降低至 1.3 (NTD/g adsorbent)，由表 4-9 和表 4-10 可知為試藥級 WP-Nano-0.01 成本之 21 %，MCM-41

的 4.2 %；而在 WP-Nano-0.02 合成上氧化矽材料成本可降低至 2.5 (NTD/g adsorbent)，為試藥級 WP-Nano-0.02 成本之 32.5 %，更為 MCM-41 的 8 %。

而結合材料處理二氧化碳成本部分，SBA-15-0.01、SBA-15-0.02、WP-Nano-0.01、WP-Nano-0.02 及 MCM-41 分別花費為 0.15、0.21、0.12、0.096 與 0.44 (NTD / mg CO₂)，相對使用廢棄粉末合成出來之 WP-Nano-0.02 材料，單位二氧化碳處理量所需花費之化學材料成本只有 SBA-15-0.02 的 46%，更只有 MCM-41 的 21%。但是在表 4-10 中以工業級價錢估算處理二氧化碳成本部分，SBA-15-0.01、SBA-15-0.02、WP-Nano-0.01 及 WP-Nano-0.02 分別花費為 0.046、0.088、0.025 與 0.0312 (NTD / mg CO₂)，此時則以 WP-Nano-0.01 有最低二氧化碳吸附成本，主要原因為中性界面活性劑為以廢棄物合成中孔洞材料之主要成本考量，但工業級包裝目前只為 20 L，未能大幅降低成本，導致工業級成本估算中 WP-Nano-0.02 低於 WP-Nano-0.01 單位二氧化碳吸附處理成本，未來如能再尋得更大包裝之工業級界面活性劑，相信能大幅降低 WP-Nano-0.02 合成材料之成本。而無論以試藥級或是工業級進行成本考量，此初步實驗為僅單次吸附所估算之吸附量對價錢之估算，未來如能進行材料重複吸附之測試，相信將能更大幅降低材料成本。

表 4-9 試藥級成本效益分析表

Materials	Precursor	Chemical Cost of One Batch (NTD)					Yield of one batch (g)	CO_2 desorption capacity (mg/g)	Price of chemicals (NTD/g)	Chemical s price of CO_2 treatment for new adsorben ^a (NTD/mg)	
		$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ (m^2/g)	$d_{\text{BJH}}^{\text{b}}$ (nm)	Si	Surfactant	H_2SO_4					
MCM-41	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1115	2.7	63.3(55 %)	49(43 %)	1.5(2 %)	-	3.65	71	31.62	0.445
SBA-15-0.01	$\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$	460	5.6	5.16(56.5 %)	3.36(37 %)	0.565(6 %)	0.072(0.5 %)	1.01	58	9.10	0.157
SBA-15-0.02	$\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$	730	4.6	5.16(40 %)	7.05(54.8 %)	0.565(4.4 %)	0.072(0.8 %)	1.01	61	12.77	0.209
WP-Nano-0.01	TFT-LCD waste powder	436	12.5	-	3.36(24.5 %)	3.325(24.2 %)	7.008(51 %)	2.26	52	6.06	0.117
WP-Nano-0.02	TFT-LCD waste powder	661	9.1	-	7.05(40.5 %)	3.325(19 %)	7.008(40.5 %)	2.26	80	7.69	0.096

^a consider only one CO_2 adsorption cycle. This is the cost of mesoporous material not concluding amine.

表 4-10 工業級成本效益分析表

Materials	Precursor	Chemical Cost of One Batch (NTD)					Yield of one batch (g)	CO_2 desorption capacity (mg/g)	Price of chemicals (NTD/g)	Chemical s price of CO_2 treatment for new adsorben ^a (NTD/mg)	
		$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ (m^2/g)	$d_{\text{BJH}}^{\text{b}}$ (nm)	Si	Surfactant	H_2SO_4					
SBA-15-0.01	$\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$	460	5.6	0.2(7 %)	2.47(91 %)	0.037(1.3%)	0.0024(0.7 %)	1.01	58	2.70	0.046
SBA-15-0.02	$\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$	730	4.6	0.2(3.7 %)	5.19(95.56 %)	0.037(0.7 %)	0.0024(0.04%)	1.01	61	5.40	0.088
WP-Nano-0.01	TFT-LCD waste powder	436	12.5	-	2.47(84 %)	0.222(8 %)	0.234(8 %)	2.26	52	1.30	0.025
WP-Nano-0.02	TFT-LCD waste powder	661	9.1	-	5.19(92 %)	0.222(4 %)	0.234(4 %)	2.26	80	2.50	0.0312

^a consider only one CO_2 adsorption cycle. This is the cost of mesoporous material not concluding amine.

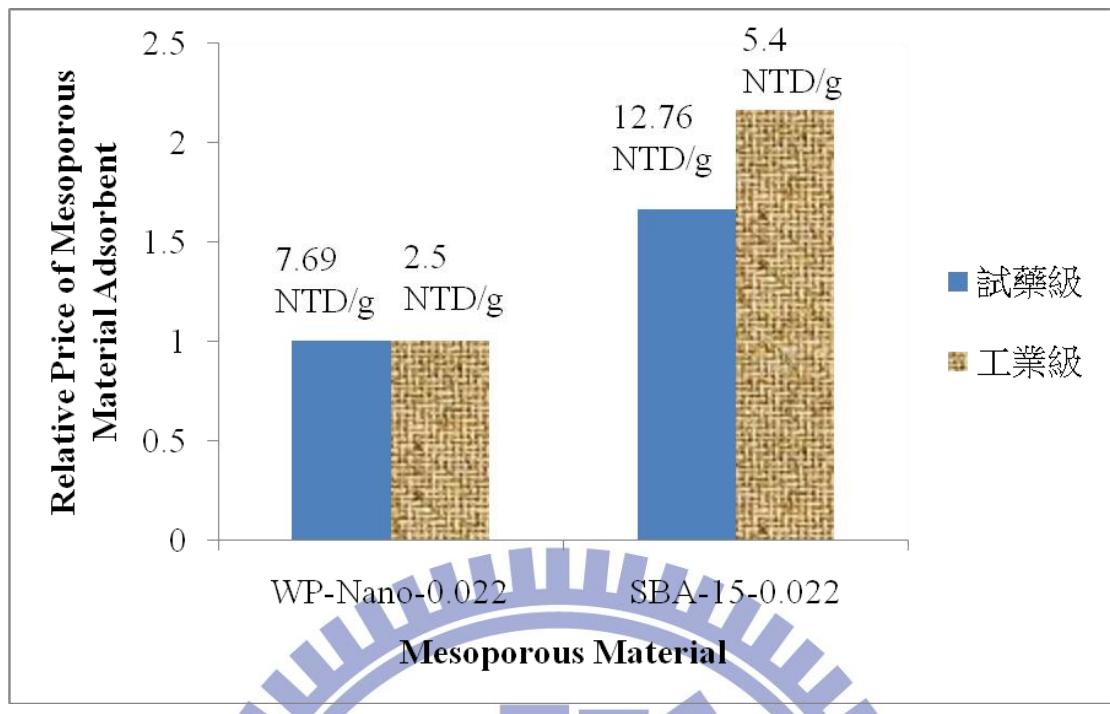


圖 4-16 相對中孔洞吸附材價錢成本

表 4-11 藥品單價表

藥品名	容量	單價
工業級		
NaOH	25kg	0.02 NT/g
H ₂ SO ₄	30kg	0.03 NT/g
P123	20.36kg	2.46 NT/g
Sodium Silicate Na ₂ Si ₃ O ₇	30kg	0.05 NT/g
試藥級		
NaOH	500g	0.6 NT/g
H ₂ SO ₄	1000ml	0.5 NT/ml
P123	1018g	3.34 NT/g
Sodium Silicate Na ₂ Si ₃ O ₇	1390g	1.29 NT/g

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究已經成功利用 TFT-LCD 光電面板廠之無機矽源取代商用矽源為矽之前驅物，合成與 SBA-15 結構相似之奈米級中孔洞二氧化矽；並調整其界面活性劑及矽源等前驅液之較佳的比例參數，對於吸附劑表面的孔洞變化、比表面積、孔徑及孔壁厚度等物理特性，可了解其變化趨勢。並在後續應用作為吸附劑部分，研究已完成用新鮮吸附材初次吸附二氧化碳之實驗，在與使用商用矽源和經 TFT-LCD 光電面板廠之無機矽源合成之吸附材比較上，表現出高於使用化學品合成之中孔洞材料之二氧化碳吸附量，且在經單位處理二氧化碳量與材料合成成本之估算後，彰顯了其替代商用矽源之優勢。

茲就研究成果整理以下結論：

1. 研究 TFT-LCD 光電廠 CVD 廢棄粉末內含有之主要元素組成以及主成分之含量。研究成果顯示，經由 EDS 以及 FTIR 鑑定分析，廢棄物粉末當中主要元素組成為矽、氟、氧、氮，並在特定吸收波峰當中，發現 SiF_6^- 、 NH_4^+ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 及 $\text{Si}-\text{OH}$ 共振分子；並經由 TGA 和 ICP-MS 得知其含矽量比例約為 21 %，得知其廢棄粉末組成約為 83 % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 和 17 % SiO_2 之混合物。
2. 研究針對經低溫萃取過程後之上澄液和沉積物進行 EDS 和 IC 測定。結果顯示，沉積物當中含有約 5 % 之矽含量，顯示其上澄液含有高純度(約 95 %)之矽源；除此之外，經 IC 測試得知上澄液

約含有 1.9 %濃度之氟離子存在，由於氟離子可以擴大中孔洞材料之孔徑和孔體積大小，彰顯其上澄液可取代化學性矽源之高應用性。

3. 研究先行使用化學品矽酸鈉針對不同 SBA-15 製備方法合成中孔洞材料，進行孔洞結構分析，並進行胺基嫁接改質，結果顯示在以選擇高比表面積、大孔洞體積和大孔洞尺寸之孔洞結構前提下，顆粒內孔洞結構相較於顆粒間孔洞結構易進行胺基嫁接。

- 
4. 針對既定之中孔洞顆粒之合成及應用測試，藉由改變前驅液界面活性劑濃度，可形成不同比例之 P123/Si 中孔洞。結果顯示，提高 P123/Si 係數比可增大孔洞之比表面積及孔洞體積；而在 P123/Si 為 0.02 之莫耳比下，含氟之矽源上澄液取代化學性矽源合成出較大孔洞體積及較大孔洞尺寸之中孔洞材料。因此得知含矽之上澄液可成功合成出中孔洞材料。

5. 胺官能基化之中孔洞顆粒部分，由於 WP-Nano-0.02 本身孔洞結構擁有高比表面積，對於承載更多胺官能基數量提供一最佳擔體環境，此外，本身相對於 SBA-15-0.02 之中孔洞材料，擁有較大孔洞體積和大孔洞尺寸，能有效發揮氣體易擴散之特性，因此，在 33%TEPA 胺基嫁接後，進行二氧化碳吸附，其顯示較高之二氧化碳吸附量。

6. 吸附劑之孔洞均勻性高，係為進行胺基嫁接後高二氧化碳吸附量之重要參數。本研究所進行之中孔洞顆粒 WP-Nano-0.02 和 SBA-15-1in 分子篩兩種吸附劑進行吸附測試，結果顯示，在差不

多之高比表面積下，WP-Nano-0.02 之大孔洞體積和大孔洞尺寸特性相對於高規則性孔洞排列特性更為是影響二氧化碳吸附量之因素。

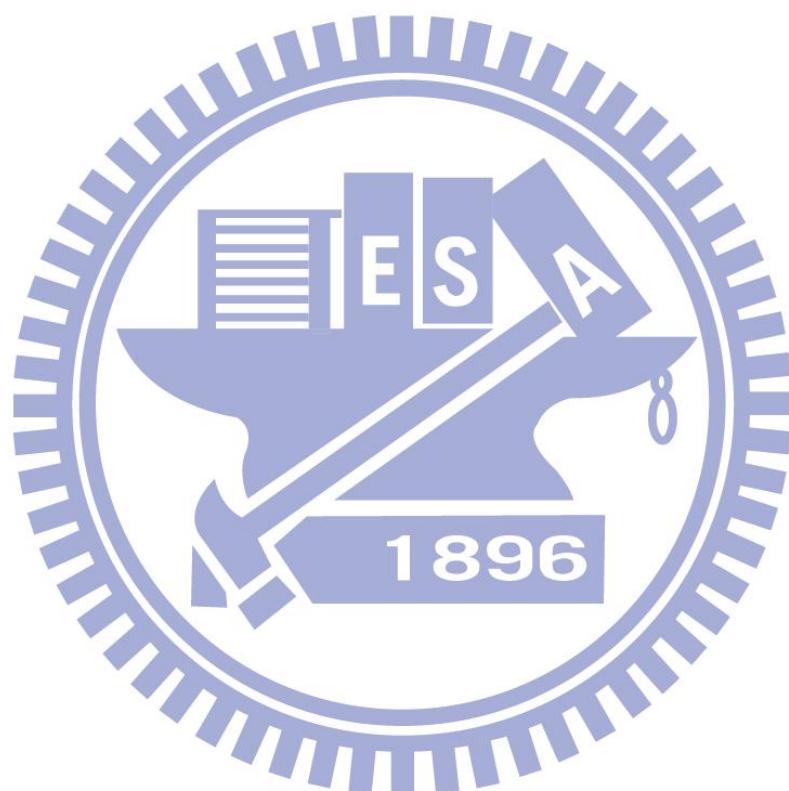
7. 本研究使用廢棄粉末之含矽上澄液取代化學品矽源進行中孔洞材料合成，結果顯示，以有較佳之二氧化碳吸附劑 WP-Nano-0.02 之樣品，相較於 SBA-15-0.02 可節省 40 % 之成本，且相較於 MCM-41 可節省約 80 % 之成本，而如以工業級成本考量，將可使 WP-Nano-0.02 成本再節省 67 %，對於後續工業應用可大幅節省其成本。

5.2 建議

1. 本研究合成之中孔洞吸附劑為 2D 孔洞之 SBA-15 吸附結構，目前仍未進一步探討中孔洞吸附劑對於不同孔洞之 2D 或是 3D 結構之擴散傳輸途徑影響所產生之吸附效能，因此建議可進行 SBA-16 之 3D 中孔洞化學品矽源和光電廢棄物矽源合成，並進行胺基嫁接後之二氧化碳吸附測試，釐清其相關性外，也可開發出更新穎且更具前瞻性之中孔洞材料。
2. 本研究未對二氧化碳吸附測試參數做探討，實驗僅初步使用 TEPA 胺基嫁接中孔洞材料與應用捕捉二氧化碳之可行性。建議可針對改質所需之有機胺化合物種類進行文獻彙整，並找尋最適之有機胺化合物進行改質及測試捕捉二氧化碳之相關實驗影響因素。
3. 本研究僅對新鮮中孔洞材料進行胺基改質後做初次二氧化碳吸附測試，未來如能尋找合適之有機胺化合物(如 EDA)進行改質而後進行二氧化碳反覆吸脫附之測試，將可大幅降低材料成本，以達

較佳之經濟考量。

4. 本研究對中孔顆粒(WP-Nano)進行胺基嫁接，而後僅以二氧化碳為主要目標進行適用性測試。未來或可進一步應用至不同揮發性有機物質之吸附測試，以擴大吸附劑之功能性。



第六章 參考文獻

- [1] 周欣穎. 奈米Ag/TiO₂觸媒進行二氣化碳光催化還原反應 國立台灣大學 化學工程研究所 碩士學位論文.
- [2] J. C. Chow, R. Berglund, P. Biswas, D. Eatough, P.K. Mueller, J.G. Watson, et al., Separation and capture of CO₂ from large stationary source and sequestration in geological formations, *J Air Waste Manag Assoc.* (2003) 53 643-644.
- [3] D. Aaron,C. Tsouris, Separation of CO₂ from Flue Gas:A Review,*Separation Science and Technology.* (2005) 40 321-334.
- [4] M.M. Abu-Khader, Recent Progress in CO₂ Capture/Sequestration: A Review, *Energy Source, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects.* (2006) 28 1261-1270.
- [5] H. Yang, Z. Xu,M. Fan, R. Gupta, R.B. Slimane, A.E. Bland, et al.,Progress in carbon dioxide separation and capture: A review, *Journal of Environmental Sciences.* (2008) 20 14-27.
- [6] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, Bradley F. Chmelka, and Galen D. Stucky.,Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. (1998) 120 6024-6036.
- [7] C. Govindasamy, K. S. You, J. W. Ahn, W. S. Ahn ,Synthesis of hexagonal and cubic mesoporous silica using power plant bottom ash Microporous and Mesoporous Materials (2008) 111(1-3):455-462.
- [8] M. Halina, S. Ramesh, M.A.Yarmo,R.A. Kamarudin.,Non-hydrothermal synthesis of mesoporous materials using sodium silicate from coal fly ash. (2007) 101 344-351.

- [9] P. Kumar, N. Mal, Y. Oumi, Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silica and aluminium source Journal of Materials Chemistry. (2001) 11(12) 3285-3290.
- [10] R. Apiratikul, P. Pavasant, Sorption of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ using modified zeolite from coal fly ash Chemical Engineering Journal. (2008) 144(2) 245-258.
- [11] O. Jullaphan, T. Witoon, M. Chareonpanich., Synthesis of mixed-phase uniformly infiltrated SBA-3-like in SBA-15 bimodal mesoporous silica from rice husk ash. (2009) 63 1303-1306.
- [12] U. Kalapathy, A. Proctor, J. Shultz ,A simple method for production of pure silica from rice hull ash, Bioresource Technology. (2000) 73(3) 257-262.
- [13] G. Nurak, C. Siriluk, W. Jatuporn. Utilization of mesoporous molecular sieves synthesized from natural source rice husk silica to Chlorinated Volatile Organic Compounds (CVOCS) Adsorption, Korean Journal of Chemical Engineering. (2003) 20(5) 950-955.
- [14] R. K. Vempati,, R. Borade, R. S. Hegde, S. Komarneni, Template free ZSM-5 from siliceous rice hull ash with varying C contents, Microporous and Mesoporous Materials (2006) 93(1-3) 134-140.
- [15] C. L. Lin, Y. S. Pang, M. C. Chao, B. C. Chen, H. P. Lin, C. Y. Tang, C. Y. Lin, Synthesis of SBA-16 and SBA-15 mesoporous silica crystals template with neutral block copolymer surfactants, Journal of Physics and Chemistry of Solids. (2008) 69 415–419.
- [16] A. Taguchi and F. Schuth, “Ordered mesoporous material in catalysis.” *Microporous and Mesoporous Materials* (2005) 77 1-45.
- [17] Y. Wan, Zhao, On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates, Chemical Reviews. (2007) 107 2821-2860.
- [18] Invited article Liquid crystal templating of porous materials, Liquid

- Crystal. (1999) 26 305.
- [19] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *J. Am. Chem. Soc.* (1998) 120 6024-6036
- [20] Z. Jin, X. Wang, X. Cui, Synthesis and morphological investigation of ordered SBA-15-type mesoporous silica with an amphiphilic triblock copolymer template under various conditions, *Physicochem. Eng. Aspects.* (2008) 316 27–36
- [21] P. F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, Short-time synthesis of SBA-15 using various silica sources, *Journal of Colloid and Interface Science.* (2005) 287 717–720
- [22] 張簡君毅. 多功能之高分子組成應用於中孔洞氧化矽與中孔洞碳材的合成研究. 國立成功大學,(2005).
- [23] M. Karthik, L. Y. Lin, H. Bai, Bifunctional mesoporous Cu-Al-MCM-41 materials for the simultaneous catalytic abatement of NO_x and VOCs, *Microporous and Mesoporous Materials* (2009) 117 153–160
- [24] Y. K. Hwang, J. S. Chang, Y. U. Kwon, S. E. Park, Microwave synthesis of cubic mesoporous silica SBA-16, *Microporous and Mesoporous Material* (2004) 68 21-27
- [25] M.C. Chao, H.P. Lin, D. S. Wang, C. Y. Tang, Controlling the crystal morphology of mesoporous silica SBA-1, *Microporous and Mesoporous Materials* (2005) 83 269–276
- [26] H. M.A. Hunter, P. A. Wright, Synthesis and characterisation of the mesoporous silicate SBA-2 and its performance as an acid catalyst, *Microporous and Mesoporous Materials.* (2001) 43 361-373
- [27] O. A. Anunziata, A. R. Beltramone, M. L. Martínez, L. L. Belon,

- Synthesis and characterization of the SBA-3, SBA-5 and SBA-1 nanostructured catalytic materials, *Journal of Colloid and Interface Science.* (2007) 315 184-190
- [28] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *SCIENCE.* (1998) 279 54
- [29] G.J.D.A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, D. Gross, C. Sanchez, Block copolymer-templated mesoporous oxides, *Current Opinion in Colloid & Interface Science.* (2003) 8 109-126.
- [30] C. Jo, K. Kim, R. Ryoo, Syntheses of high quality KIT-6 and SBA-15 mesoporous silicas using low-cost water glass, through rapid quenching of silicate structure in acidic solution, *Microporous and Mesoporous Materials.* (2009) 124 45–51
- [31] J. Szekely, J.W. Evans, H.Y. Sohn *Gas-Solid Reaction*, Academic Press Inc: New York, (1976).
- [32] X. Xu, C. Song, J.M. Andrésen, B.G. Miller, A.W. Scaroni, Preparation and characterization of novel CO₂ "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41, *Microporous and Mesoporous Materials.* (2003) 62 29-45.
- [33] X. Liu, L. Zhou, X. Fu, Y. Sun, W. Su, Y. Zhou, Adsorption and regeneration study of the mesoporous adsorbent SBA-15 adapted to the capture/separation of CO₂ and CH₄, *Chemical Engineering Science.* (2007) 62 1101-1110.
- [34] F. Zheng, D.N. Tran, B.J. Busche, G.E. Fryxell, R.S. Addleman, T.S. Zemanian, et al., Ethylenediamine-Modified SBA-15 as Regenerable CO₂ Sorbent, *Industrial & Engineering Chemistry*

- Research. (2005) 44 3099-3105.
- [35] M.B. Yue, L.B. Sun, Y. Cao, Z.J. Wang, Y. Wang, Q. Yu, et al., Promoting the CO₂ adsorption in the amine-containing SBA-15 by hydroxyl group, *Microporous and Mesoporous Materials*. (2008) 114 74-81.
- [36] R. Sanz *, G. Calleja, A. Arencibia, E.S. Sanz-Pérez, CO₂ adsorption on branched polyethyleneimine-impregnated mesoporous silica SBA-15, *Applied Surface Science* (2010) 256 5323–5328
- [37] C. Knöfel, J. Descarpentries, A. Benzaouia, V. Zelenák, S. Mornet, P. Llewellyn, et al., Functionalised micro-/mesoporous silica for the adsorption of carbon dioxide, *Microporous and Mesoporous Materials*. (2007) 99 79-85.
- [38] W. Son, J. Choi, W. Ahn, Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials, *Microporous and Mesoporous Materials*. (2008) 113 31-40.
- [39] X. Xu, C. Song, B.G. Miller, A.W. Scaroni, Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by a novel nanoporous "molecular basket" adsorbent, *Fuel Processing Technology*. (2005) 86 1457-1472.
- [40] M. Bhagiyalakshmia, S. D. Parkb, W. S. Chac, H. T. Jang, Development of TREN dendrimers over mesoporous SBA-15 for CO₂ adsorption, *Applied Surface Science* (2010) 256 6660–6666
- [41] J. Wei, J. Shi, H. Pan, W. Zhao, Q. Ye, Y. Shi, Adsorption of carbon dioxide on organically functionalized SBA-16, *Microporous and Mesoporous Materials*. (2008) 116 394-399.
- [42] F. Zheng, D.N. Tran, B.J. Busche, G.E. Fryxell, R.S. Addleman, T.S. Zemanian, et al., Ethylenediamine-Modified SBA-15 as Regenerable CO₂ Sorbent, *Industrial & Engineering Chemistry*

- Research.(2005) 44 3099-3105.
- [43] R. A. Khatri, S.S.C. Chuang, Y. Soong, M. Gray, Carbon Dioxide Capture by Diamine-Grafted SBA-15: A Combined Fourier Transform Infrared and Mass Spectrometry Study, Industrial & Engineering Chemistry Research.(2005) 44 3702-3708.
- [44] L. WANG, L. MA, A. WANG, Q. LIU, T. ZHANG, CO₂ Adsorption on SBA-15 Modified by Aminosilane, Chinese Journal of Catalysis. (2007) 28 805-810.
- [45] G. P. Knowles, S.W. Delaney, A.L. Chaffee, Diethylenetriamine[propyl(silyl)]-Functionalized (DT) Mesoporous Silicas as CO₂ Adsorbents, Industrial & Engineering Chemistry Research. (2006) 45 2626-2633.
- [46] P. J. E. Harlick, A. Sayari, Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silicas. 3. Triamine Silane Grafting for Enhanced CO₂ Adsorption, Industrial & Engineering Chemistry Research. (2006) 45 3248-3255.
- [47] M. B. Yue, Y. Chun, Y. Cao, X. Dong, J. Zhu, CO₂ Capture by As-Prepared SBA-15 with an Occluded Organic Template, Advanced Functional Materials. (2006) 16 1717-1722.
- [48] R. Sanz , G. Calleja, A. Arencibia, E.S. Sanz-Pérez, CO₂ adsorption on branched polyethyleneimine-impregnated mesoporous silica SBA-15, Applied Surface Science (2010) 256 5323–5328
- [49] M. R. Mello , D. Phanon , G. Q. Silveira, P. L. Llewellyn, C. M. Ronconi, Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture, Microporous and Mesoporous Materials (2011) 143 174–179
- [50] V. Zelenák, M. Badaniová, D. Halamová, J. Cejka, A. Zukal, N. Murafa, et al., Amine-modified ordered mesoporous silica: Effect

- of pore size on carbon dioxide capture, Chemical Engineering Journal. (2008) 144 336-342.
- [51] A. Macario, A. Katovic, G. Giordano, F. Iucolano, D. Caputo, Synthesis of mesoporous materials for carbon dioxide sequestration, Microporous and Mesoporous Materials. (2005) 81 139-147.
- [52] H.P. Wang, K.S. Lin, Y.J. Huang, M.C. Li, L.K. Tsaur, Synthesis of zeolite ZSM-48 from rice husk ash, Journal of Hazardous Materials. (1998) 58 147-152.
- [53] A. Sayari, Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular and Sieves, Chemistry of Materials. (1996) 8 1840-1852.
- [54] M. Halina, S. Ramesh, M. A. Yarmo, R. A. Kamarudin, Non-hydrothermal synthesis of mesoporous materials using sodium silicate from coal fly ash , Materials Chemistry and Physics (2007) 101 344–351.
- [55] G. Chandrasekar, K. S. You, J. W. Ahn, W. S. Ahn, Synthesis of hexagonal and cubic mesoporous silica using power plant bottom ash, Microporous and Mesoporous Materials (2008) 111 455–462.
- [56] M. Bhagiyalakshmi, L. J. Yun, R. Anuradha, H. T. Jang, Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting, Hazardous Materials. (2010) 175 928–938
- [57] 王啟渝. 預臭氣結合生物處理TFT-LCD有機廢水之研究-以四甲基氫氧化銨(TMAH) 為例子. 國立台灣大學環工所,2007.
- [58] 劉志堅. 光電產業綠色生產力指標建制指引. 初版. 台北縣：經濟部工業局,2004.
- [59] 經濟部工業局, 財團法人台灣綠色生產力基金會. 光電業資源化應用技術手冊. 財團法人台灣綠色生產力基金會,1993.
- [60] 林麗雪. 台灣液晶顯示器產業發展之初探 產業金融,2001(第

110期):50

- [61] M.L. Gray, Y. Soong, K.J. Champagne, J. Baltrus, R.W. Stevens, P. Toochinda, et al., CO₂ capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents, *Separation and Purification Technology*. 35 (2004) 31-36.
- [62] A. Arenillas, K. Smith, T. Drage, C. Snape, CO₂ capture using some fly ash-derived carbon materials, *Fuel*. (2005) 84 2204-2210.
- [63] M. Mercedes Maroto-Valer, Z. Lu, Y. Zhang, Z. Tang, Sorbents for CO₂ capture from high carbon fly ashes, *Waste Management*, (2008) 28 2320-2328.
- [64] M. Bhagiyalakshmi, L. J. Yun, R. Anuradha, H. T. Jang, Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting, *Hazardous Materials*. (2010) 175 928–938
- [65] 許君漢. 以模板合成中孔洞材料. 國立成功大學化學所,(2006).
- [66] R. A. Khatri, S.S.C. Chuang, Y. Soong, M. Gray, Carbon Dioxide Capture by Diamine-Grafted SBA-15: A Combined Fourier Transform Infrared and Mass Spectrometry Study, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. (2005) 44 3702-3708
- [67] 洪錦德. 氣膠法合成之中孔洞矽質材料特性分析及其空氣汙染應用. 國立交通大學環工所,(2009)
- [68] M. Saadoun, B. Bessai's, N. Mliki, M. Ferid, H. Ezzaouia, R. Bennaceur, Formation of luminescent (NH₄)₂SiF₆ phase from vapour etching-based porous silicon, *Applied Surface Science*. (2003) 210 240–248
- [69] H.S. Yu, K. Rhee, C.K. Lee, D. Yang, Two-step ammoniation of by-product fluosilicic acid to produce high quality amorphous silica, *Korean J. Chem. Eng.* (2000) 17 401-408.
- [70] C. Jo, K. Kim, R. Ryoo, Syntheses of high quality KIT-6 and

- SBA-15 mesoporous silicas using low-cost water glass, through rapid quenching of silicate structure in acidic solution, *Microporous and Mesoporous Materials.* (2009) 124 45-51.
- [71] 洪伸錡. 區塊共聚合物之自組裝行為研究. 國立台灣大學化學研究所, (2005).
- [72] M. Choi, W. Heo, F. Kleitz, R. Ryoo, Facile synthesis of high quality mesoporous SBA-15 with enhanced control of the porous network connectivity and wall thickness, *Chem. Commun.*(2003) 1340-1341
- [73] G. Chen, L. Wang, J. Lei, J. Zhang, F assistant synthesis of ultra-hydrothermally stable mesoporous silica by using nonionic organosilicon surfactant as templates, *Microporous and Mesoporous Materials* (2009) 124 204–209
- [74] B. Dragoi, E. DumNCKUu, C. Guimon, A. Auoux, Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation, *Microporous and Mesoporous Materials.* (2009) 121 7-17
- [75] E. M. Johansson, J. M. Córdoba, M. Odén, Synthesis and characterization of large mesoporous silica SBA-15 sheets with ordered, *Material Letters.* (2009) 63 2129-2131